EIN BEITRAG ZUR CHEMIE UNGESÄTTIGTER NITRILVERBINDUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Fritz Herzel

aus Eisleben

1963

EIN BEITRAG ZUR CHEMIE UNGESÄTTIGTER NITRILVERBINDUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Fritz Herzel

aus Eisleben

1. Referent : Prof. Dr. R. Riemschneider
2. Referent : Prof. Dr. W. Lautsch

Tag der mündlichen Prüfung : 27. Juli 1963
Tag der Promotion : 18. Dez. 1963

EIN BEITRAG ZUR CHEMIE UNGESATTIGTER NITRILVERBINDUNGEN

Die vorliegende Arbeit wurde von mir auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Riemschneider, Direktor des Instituts für Biochemie der Freien Universität Berlin, angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Riemschneider, an dieser Stelle für das der Arbeit jederzeit entgegengebrachte Interesse, für wertvolle Anregungen und für die Bereitstellung der notwendigen Mittel herzlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548012_0059

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
II. ALLGEMEINER TEIL	3
A. Über einige Malonitrilderivate und deren Konstitution	3
1. Aceton-Malonitril	7
2. Acetylaceton-Malonitril	12
3. Acetonylaceton-Malonitril	15
4. Benzaldehyd-Malonitril	16
5. Benzophenon-Malonitril	18
6. Acetophenon-Malonitril	19
7. Zimtaldehyd-Malonitril	22
8. Benzalaceton-Malonitril	25
9. Cinnamalaceton-Malonitril	26
10. Benzalacetophenon-Malonitril	28
11. Dibenzalaceton-Malonitril	30
12. Weitere Malonitrilderivate	32
B. Neue Nitrilverbindungen von Cyclopentadien und Hexachlorcyclopentadien	46
1. Additionsversuche mit Dicyan und Blausäure	47
a,b an Hexachlorcyclopentadien	47
c,d an Cyclopentadien	48
e,f an Dicyclopentadien	49
2. Fumarnitril als Dienophil	49
3. Dicyanacetylen als Dienophil	52
4. Allylcyanid als Dienophil	52
III. EXPERIMENTELLER TEIL	55
Literaturverzeichnis	86

I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In den vergangenen zwei Jahrzehnten haben chemische und biochemische Untersuchungen über Polyhalogenverbindungen einen breiten Raum innerhalb des Arbeitsgebietes unseres Instituts eingenommen [1]. Diese Stoffe haben aufgrund ihrer biologischen Wirksamkeit vor allem als Insektizide erhebliche Bedeutung erlangt.

In diesem Zusammenhang erschien uns interessant zu prüfen, wie sich einerseits die Einführung einer oder mehrerer Nitrilgruppen bzw. nitrilhaltiger Reste oder andererseits der Ersatz von Halogenatomen durch CN-Gruppen auswirken wird.

Auf der Suche nach brauchbaren Methoden zur Synthese derartiger Stoffe bot sich zunächst die Diels-Alder-Synthese von Hexachlorcyclopentadien [2] mit verschiedenen ungesättigten Cyankomponenten an. Wir haben in Tabelle III die Verhältnisse am Beispiel der einfachsten Äthylennitrile näher erläutert. Wie daraus zu ersehen ist, haben sich bisher Hexachlorcyclopentadien-Addukte an 1.1-Dicyano-äthylen und die noch höher substituierten Derivate, also an Verbindungen, die zwei CN-Gruppen an demselben Kohlenstoffatom tragen, nicht darstellen lassen. Das erscheint umso bemerkenswerter, als eben diese Äthylen-Nitrile sonst sehr reaktionsfähig sind. Tetracyanoäthylen ist als geradezu agressives Philodien bekannt geworden [24]. Diese Eigenschaft besitzt in annähernd gleichem Maße das Tricyanoäthylen, zu dessen Synthese wir die Vorarbeiten abgebrochen haben, nachdem die Verbindung von anderer Seite dargestellt und beschrieben worden war [45].

Ein anderer Weg führte uns über eine Reihe von Carbonylverbindungen, in die sich cyanhaltige Bruchstücke in Form des Malonsäuredinitrils - und zwar entweder durch Kondensation oder durch Addition - einführen lassen. Hierbei gelangten wir zu einer weiteren Gruppe interessanter Nitrile.

Die biologische Prüfung aller dieser Stoffe ist bei uns noch nicht abgeschlossen. Sie soll Gegenstand einer Parallelarbeit sein. Die hier beschriebenen Untersuchungen sollen nur die Voraussetzungen schaffen für die Synthese biochemisch auswertbaren Materials in Form von Polynitrilverbindungen. In der Literatur findet sich bereits eine Fülle von pharmakologischen und toxikologischen Untersuchungen mit Stoffen dieses Typs.

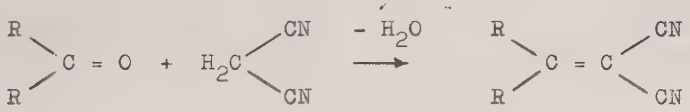
So wurde vor einigen Jahren in umfangreichen Forschungen das Malonsäuredinitril und eine grosse Anzahl seiner Derivate auf ihre wachstumshemmende Wirkung auf Tumoren geprüft [39]. Auch auf Mikroorganismen kann man ähnliche Effekte erzielen, wie z.B. an Hefezellen und Bakterien festgestellt wurde [42]. Als Abschreckungsmittel für Nagetiere wurden ebenfalls Dicyanoäthylene vorgeschlagen [43]. Das Malodinitril selbst verursacht in der Nervenzelle toxisch-degenerative Prozesse [41] und wirkt andererseits als Antiepileptikum [50] und Adrenalin-Blocker [40]. Nicht zuletzt sei auf seine hohe Wirksamkeit als Strahlenschutzmittel hingewiesen [51].

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile; der erste beinhaltet die Darstellung einiger neuer Malonitrilderivate sowie Konstitutionsfragen verschiedener bekannter Stoffe dieser Reihe. Im zweiten Teile werden bisher unbekannte Nitrilverbindungen, im wesentlichen aus der Reihe der Diels-Alder-Addukte an Hexachlorcyclopentadien, beschrieben.

II. ALLGEMEINER TEIL

A. Über einige Malonitrilderivate und deren Konstitution

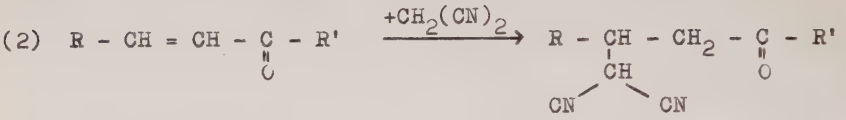
Die Umsetzung des Malonsäuredinitrils mit den verschiedensten Carbonylverbindungen ist schon seit langem Gegenstand mannigfaltiger Untersuchungen gewesen [3-12, 44, 48]. In bisherigen Veröffentlichungen wurden die entstehenden Verbindungen mit wenigen Ausnahmen als α,β-ungesättigte Dinitrile angesehen, wie sie nach Art einer Knoevenagel-Synthese durch Kondensation der Carbonylgruppe mit dem aktiven Wasserstoff des Nitrils entstehen können:

(1) 

Dass dies jedoch durchaus nicht immer der Fall sein muss, konnte später bei der Untersuchung einiger Vertreter dieser Verbindungsklasse festgestellt werden. So hatte man gefunden, dass beispielsweise die Aldehydgruppe des Acetaldehyds auch mit zwei Molen Nitril zum gesättigten Tetranitril reagieren kann [5, 13].

Weiterhin mag als bemerkenswert gelten, dass nicht wenige dieser Reaktionen unter geringfügig abgeänderten Bedingungen verschiedene Produkte ergeben. So berichten R. Schenck und H. Fincken [3] von dem Reaktionsprodukt des Acetons mit Malonitril, einem festen Stoff, der beim Erwärmen in einen höherschmelzenden übergeht. Andere Autoren [8] erhielten aus den gleichen Ausgangsstoffen noch eine dritte flüssige Verbindung, deren Analyse ebenfalls der erwarteten Bruttozusammensetzung entsprach. Wir fanden diese Angaben bei Wiederholung der Umsetzung bestätigt und erhielten sogar alle drei Stoffe nebeneinander in einem Reaktionsgang.

Mit ungesättigten aromatischen Ketonen schliesslich setzte sich Malonitril, wie wir fanden, in keinem Falle nach der oben formulierten Reaktionsgleichung 1 um, sondern es erfolgte stets Michael-Addition an die vorhandene C=C-Doppelbindung:



Dabei schloss sich meist eine Cyclisierung des Systems unter Wasseraustritt an.

Ein augenfälliges Beispiel hierfür liefert uns das Dibenzalaceton (Seite 30), das nur eine Carbonylgruppe enthält und im Falle einer Kondensation also auch nur ein Mol Malonsäuredinitril binden könnte. Der Eintritt von zwei Molen des Nitrils in das Ketonmolekül lehrte uns jedoch, dass es sich um die Addition an die beiden C=C-Doppelbindungen handeln muss.

Es entstehen also neben den bzw. anstatt der erwarteten 1.1-Dicyanoäthylene auch andere Verbindungen, über deren Struktur bisher wenig bekannt geworden ist. Die Gründe für unsere Untersuchungen auf diesem Gebiete waren verschiedener Natur. Zum ersten erschien es interessant, den variablen Reaktionsverlauf des Malodinitrils mit den verschiedensten Aldehyd- und Ketonkomponenten zu studieren. Weiterhin sollten uns die resultierenden Dinitrile, wie schon eingangs erwähnt, zur Herstellung von Polycyanverbindungen dienen. Im übrigen wollten wir feststellen, wie stark der Philodien-Charakter der Dicyanovinyl-Doppelbindung ausgeprägt ist. Das gilt natürlich nur für Verbindungen, die durch Kondensation (Gl. 1) entstanden sind und in denen diese Gruppierung vorliegt. Wie eingangs bereits erläutert, sollte die Diels-Alder-Addition hier nicht möglich sein, was wir auch bestätigt fanden.

Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen und das vorhandene Material zu ergänzen, haben wir mit Malodinitril eine Reihe von Aldehyden und Ketonen umgesetzt und, wie aus Tabelle I ersicht-

lich ist, bei einigen Reaktionen aus den gleichen Ausgangsstoffen mehrere in ihren Eigenschaften voneinander abweichende Produkte erhalten.

Die Reaktion wurde, wie auch in diesbezüglichen Publikationen meist erwähnt, durch kleine Mengen basischer Katalysatoren eingeleitet, wie Piperidin, Alkalialkoholate, -hydroxyde oder -karbonate, Ammoniak, Ammoniumacetat u. dgl. Sie läuft dann unter mehr oder weniger starker Selbsterwärmung ab. Als Lösungsmittel haben wir Alkohole, Benzol, Aceton oder Chloroform sowie Gemische davon verwendet. Es ist jedoch auch vorgekommen, dass die Mischung zweier Komponenten in Substanz ohne Katalysator in einigen Stunden durchreagiert hatte. In diesem Falle erfolgte die Umsetzung nicht durch Kondensation, sondern es trat Michael-Addition an die C=C-Doppelbindung der Carbonylkomponente ein, wie es die Gleichung 2 veranschaulicht.

Bei der Identifizierung verschiedener dieser Verbindungen waren anfangs mitunter einige Schwierigkeiten aufgetreten. So hatten wir beispielsweise versucht, durch katalytische Hydrierung über die Anzahl der vorhandenen Doppel- und Dreifachbindungen Anhaltspunkte zu finden. Leider waren jedoch aus dem stets recht uncharakteristischen Hydrierungsverlauf keinerlei Rückschlüsse zu ziehen. Da die quantitative Erfassung von Nitrilgruppen des vorliegenden Typs durch Verseifung meist auch nicht einfach ist und somit auf diese Weise nicht immer eine eindeutige Aussage über die Anzahl der im Molekül vorhandenen CN-Gruppen zulässt, haben wir dann zusätzlich auch die infrarotspektroskopische Analyse mit gutem Erfolge herangezogen.

Die Tabelle I zeigt eine Aufstellung von uns untersuchter Reaktionen des vorliegenden Typs. Wir haben bei der nun folgenden Besprechung der einzelnen Umsetzungen die Reihenfolge dahingehend geändert, dass wir alle Reaktionen, die keine reinen, definierten Produkte lieferten oder aber bei denen ausführlichere Erörterungen nicht notwendig erschienen, zur zusammenfassenden Besprechung an den Schluss des Teiles A der Arbeit gestellt haben.

Tabelle I

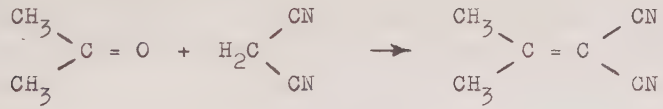
Mit Malonitril umgesetzte Carbonylverbindungen

Lfd. Nr.	Carbonyl-verb.	Anz. d.erh. Prod.	Brutto-formel	Bemerkung	Vers.-Nr.	ident. als (Verb.-Nr.)
1	Formaldehyd	1	$C_4H_2N_2$	polymer	-	-
2	Propargyl-aldehyd	-	$(C_6H_2N_2)$	zersetzl.	-	-
3	Acetaldehyd	1	$C_5H_4N_2$	dimer	-	-
4	Acrolein	1	$C_6H_4N_2$	polymer	-	-
5	Chloral	-	$(C_5HN_2Cl_3)$	zersetzl.	-	-
6	Aceton	3	$C_6H_6N_2$	monomer	2	I
			$C_{12}H_{12}N_4$	dimer	-	V
				polymer	-	IX
7	Glyoxal	-	$(C_8H_2N_4)$	zersetzl.	-	-
8	Acetylaceton	1	$C_8H_8N_2O$	heterocycl.	3	XI
9	Acetonylaceton	1	$C_{10}H_{10}N_4$	heterocycl.	4	XIII
10	Diacetyl	1	$(C_{10}H_6N_4)$	polymer zersetzl.	-	-
11	Benzaldehyd	1	$C_{10}H_6N_2$	monomer	5	XV
12	p-Chlor-benzaldehyd	1	$C_{10}H_5N_2Cl$	monomer	-	-
13	p-Hydroxy-benzaldehyd	1	$C_{10}H_6N_2O$	monomer	-	-
14	Acetophenon	2	$C_{11}H_8N_2$	monomer	8	XXIII
			$C_{22}H_{16}N_4$	dimer	8	XXV
15	Benzophenon	1	$C_{10}H_{10}N_2$	monomer	7	XX
16	Zimtaldehyd	1	$C_{12}H_8N_2$	heterocycl.	9	XXX
17	Benzalaceton	1	$C_{13}H_{10}N_2$	heterocycl.	14	XXXIV
18	Cinnamalaceton	1	$C_{15}H_{12}N_2$	heterocycl.	16	XXXV
19	Cinnamal-benzalaceton	-	$(C_{22}H_{16}N_2)$	zersetzl.	-	-
20	Cinnamal-acetophenon	-	$(C_{20}H_{14}N_2)$	zersetzl.	-	-

Lfd. Nr.	Carbonyl-verb.	Anz. d.erh. Prod.	Brutto-formel	Bemerkung	Vers.-Nr.	ident. als (Verb.-Nr.)
21	Benzalaceto-phenon	2	$C_{18}H_{14}N_2O$	heterocycl.	19	XXXVII
			$C_{17}H_{13}NO$	heterocycl.	19	XXXVIII
22	Dibenzalaceton	2	$C_{23}H_{18}N_4O$	heterocycl.	21	XL
			$C_{20}H_{16}N_2O$	heterocycl.	21	XLII
23	Benzalacetyl-aceton	-	$(C_{15}H_{12}N_2O)$	zersetzl.	-	-
24	Cinnamalacetyl-aceton	-	$(C_{17}H_{14}N_2O)$	zersetzl.	-	-

1. Aceton-Malonitril (Tab.I, lfd. Nr. 6)

Die Umsetzung der beiden Stoffe zum 1.1-Dimethyl-2.2-dicyan-äthylen (I) wurde schon in verschiedenen Veröffentlichungen behandelt [3,7,48].



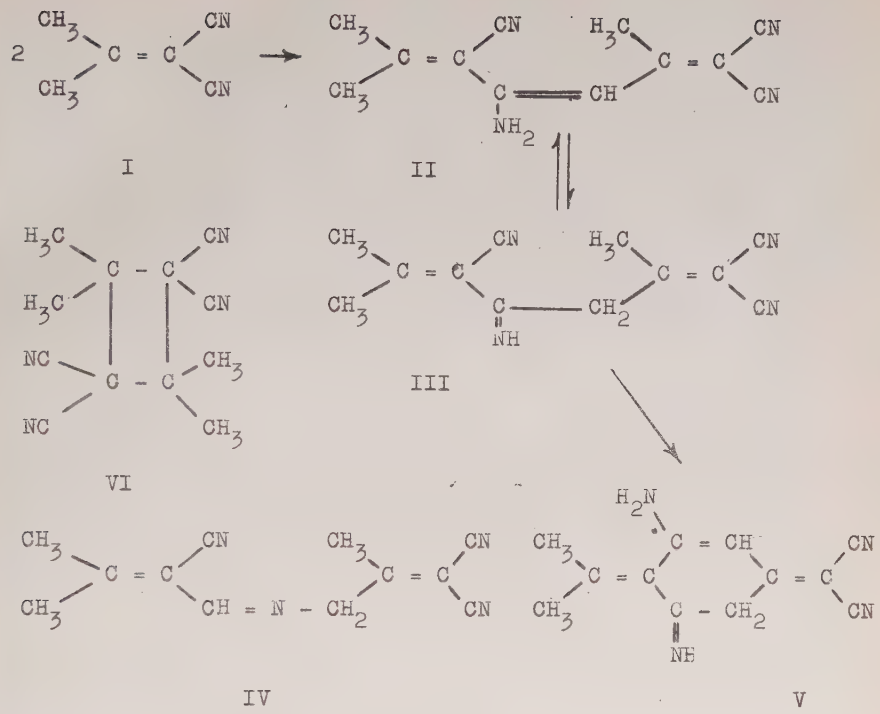
I

Man fand zuerst ausnahmslos feste Stoffe mit variablem Schmelzpunkt um 170° und sprach sie als I an. Erst später [8] wird von einem flüssigen Produkt berichtet, das bei geänderten Versuchsbedingungen entstent.

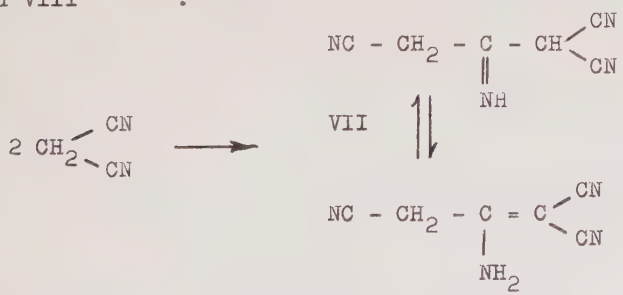
Wir haben diese Kondensation ebenfalls unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt und kamen stets zu Stoffen mit reproduzierbaren Daten. Es fielen, mitunter in ein und demselben Reaktionsgang, drei Substanzen an, und zwar eine farblose Flüssigkeit Kp_{14}: 98-101°, ein farbloses Kristallisat mit scharfem Schmelzpunkt bei 176-8°, und ein gelbes, amorphes, unlösliches Polymerisat. Die Zusammensetzung der zwei erstgenannten Stoffe

entspricht in beiden Fällen der Formel $C_6H_6N_2$. Das kryoskopisch in Phenol bestimmte Molekulargewicht des frisch dargestellten festen Präparates (s. Tab. V) beträgt, wie wir feststellen konnten, recht genau das Doppelte des bei der flüssigen Verbindung ermittelten Wertes. Es besteht also kein Zweifel, dass der kristalline Stoff ein Dimeres des flüssigen ist.

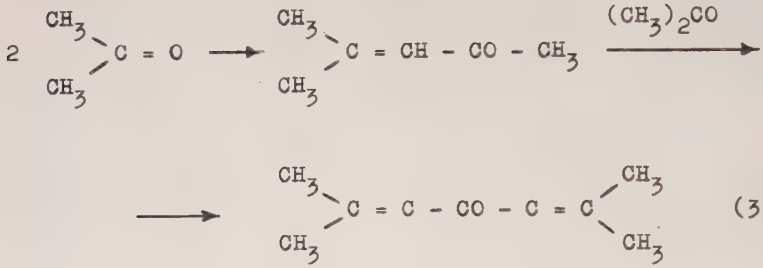
Die Frage nach der Konstitution dieser beiden Substanzen ist schon mehrfach erärtert worden. Wir sind der Meinung, dass die flüssige Verbindung zweifellos als Isopropyliden-Malonitril (I) angesehen werden kann. Das IR-Spektrum zeigt dies recht deutlich. Schwieriger hingegen ist die Frage, in welcher Weise die Dimerisierung stattgefunden hat. Chemische Untersuchungsmethoden erwiesen sich als wenig erfolgreich, da die Substanz zur weiteren Polymerisation neigt und erhebliche Resistenz gegenüber verseifenden Agenzien besitzt. Der Vorschlag einiger Autoren [3], eine Cyclobutanstruktur (VI) als Folge des gegenseitigen Absättigens der C=C-Doppelbindungen zweier Moleküle zu postulieren, scheint uns wenig plausibel; denn das Dimere vermag, übrigens als einzige Verbindung der von uns untersuchten Auswahl, Brom zu addieren. Die infrarotspektroskopische Analyse brachte starke Absorptionen im NH-Bereich, woraus hervorgeht, dass die Verknüpfung der beiden Monomeren über die Nitrilgruppe erfolgt sein muss:



Ein anschauliches Beispiel eines derartigen Vorganges liefert uns die Dimerisierung des Malonsauredinitrils selbst, wobei dessen aktive Methylengruppe mit dem Nitrilkohlenstoff eines zweiten Moleküls in Reaktion tritt. Unter Einwirkung starker Basen oder Säuren entsteht so ein tautomeres Gemisch von VII und VIII [37,36]:



Diese Enamin- Ketimin- Tautomerie möchten wir auch zwischen II und III annehmen. Die IR-Absorptionen im Bereich von 3200K (Imidogruppe) sowie 3280 und 3350K (primäres Amin) stehem im Einklang mit dieser Vermutung. Weiterhin möchten wir anführen, dass die beiden Methylengruppen in I aufgrund der benachbarten C=C-Doppelbindung nicht unerheblich aktiviert sein dürften; denn schon das Aceton selbst besitzt neben seiner Polymerisationsneigung (Gleichung 3) die Fähigkeit, ebenso wie das noch zu besprechende Acetophenon, sich leicht mit anderen, namentlich aromatischen Aldehyden zu kondensieren (Gleichung 4):



(3)

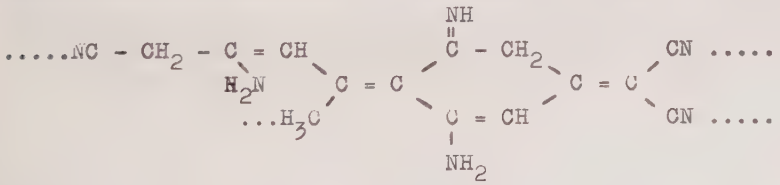
(4)

Die Enaminform II mit ihrer zusätzlichen C=C-Doppelbindung können wir als Erklärung für das Bromadditionsvermögen der Verbindung werten. Der chemische Nachweis der Aminogruppe ist in diesem Verbindungstyp jedoch, wie es scheint, nicht zu erbringen; denn unsere Bemühungen führten in dieser Richtung nicht zum Ziele, und auch die zitierten Autoren [36,37] vermochten eine direkte Aufklärung dieser Frage nicht anzuführen. Zumindest lässt sich in Anbetracht der gewonnenen Ergebnisse eine Verknüpfung zweier Moleküle I zur Form IV mit ziemlicher Sicherheit ausschliessen, da das Spektrum eine NH-Gruppe sehr sicher anzeigt, die bei IV nicht vorhanden ist.

Der Strukturvorschlag V zeigt ein System, das aus zwei Molekülen I durch Verkettung über beide Methyl- und Nitrilgruppen

entstanden ist und keine alleinstehende CN-Gruppe aufweist, wie sie in II und III zu finden sind. Eine derartige Gruppe veranlasst infolge ihrer Bindungsenergie, die gegenüber den beiden anderen, untereinander gleichwertigen endständigen CN-Gruppen - hier allerdings sehr wenig - verändert ist, im IR-Spektrum oft eine Spaltung der Nitril-Absorptionsbande. Die sehr scharfe CN-Bande bei 2190K im Spektrum des festen, dimeren Acetonkondensates lässt keine derartige Splittung erkennen, wonach V als wahrscheinlichste Struktur angesehen werden muss.

Das gelbe Polymere, das wir als drittes Produkt im Reaktionsgang in geringen Anteilen gewannen, halten R. Schenck und H. Fincken [3] für ein trimeres Malonitril. Wir können uns dieser Meinung nicht anschliessen; denn der von uns gefundene Stickstoffgehalt der Substanz liegt bei 35,4% und damit etwa 7% unter dem für Malonitril erwarteten Werte. Da über das Dimere berichtet wird, dass sein Molekulargewicht nach längerer Zeit weiter ansteige [3], hätte man vermuten können, dass der gelbe amorphe Stoff durch weitere Vernetzung von V entstanden ist. In diesem Falle müsste jedoch der Stickstoffgehalt um 9% unter dem gefundenen liegen, so dass auch diese Struktur nicht zutreffen kann. Wir nehmen daher an, dass hier Verknüpfungen von Dimerem mit Malonitril stattgefunden haben, wobei Konstitutionen wie IX oder ähnlich entstehen können:



IX, 35,4% N

In welchem Mengenverhältnis zueinander die Produkte bei den Versuchen anfielen, hing weitgehend von den Versuchsbedingungen ab. Bei nur kurzem Erwärmen und rascher Aufarbeitung wurde, neben Spuren des gelben Polymeren, fast nur das flüssige Monomere erhalten. Wenn die Lösung der Ausgangsstoffe jedoch noch eine Stunde am Rückfluss erhitzt wurde und dann bis zur Weiter-

verarbeitung über Nacht stehen blieb, war der Anteil des Dimeren auf 30% und höher gestiegen. Es ist also offensichtlich, dass milde Bedingungen eine Dimerisierung weitgehend verhindern, während Wärme und längere Reaktionszeiten verständlicherweise den entgegengesetzten Erfolg haben müssen. R.Schenck und G.Fincken führten die Umsetzung in Alkohol durch und gewannen die nach mehreren Tagen ausfallenden Kristalle des Dimeren, wobei die in Lösung befindliche flüssige Komponente naturgemäss übersehen werden musste.

Aber auch die reinen Stoffe verändern sich im Laufe der Zeit. So konnten wir feststellen, dass eine Probe des flüssigen Präparates nach einjährigem Stehen eine nicht unbeträchtliche Menge Dimeres enthielt.

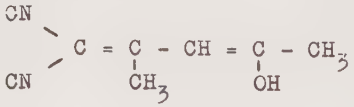
2. Acetylaceton-Malonitril

Als weiteres aliphatisches Keton haben wir das Acetylaceton (Tab. I, lfd. Nr. 8) in unsere Untersuchungen einbezogen. Bei diesem ist bekanntlich eine der Carbonylgruppen weitgehend enolisiert, so dass nur die zweite für die Reaktion mit Malonitril zur Verfügung steht:

$$CH_3 - CO - CH_2 - CO - CH_3 \rightleftharpoons CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - CO - CH_3$$

Der Enolisierungsgrad beträgt in Methanol 72%, in Äthanol 80%, in Benzol 85% und in Äther 94%. Es müsste also in diesem Falle eine Verbindung entstehen, die noch eine Hydroxylgruppe im Molekül aufweist.

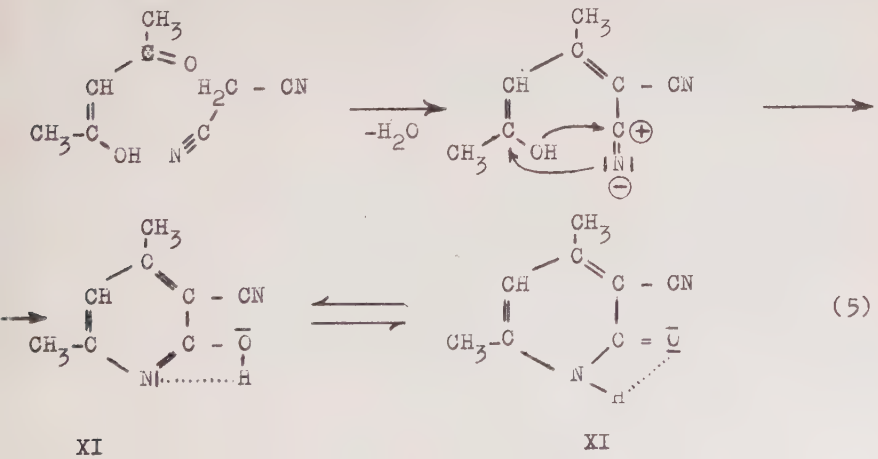
Die Reaktion ist erstmalig von G. Östling erwähnt worden [48], ohne nähere Angaben über das Produkt. Später berichtete R.Hull [10] von einer Verbindung aus Acetylaceton mit einem Mol Malonsäuredinitril, einem farblosen Kristallisat mit Fp.: 290°, das er als 1.1-Dicyano-2-methyl-1.3-pentadienol-4(X) ansah.



X

Wir hielten diese Struktur nach Wiederholung des Versuches nicht für wahrscheinlich, und zwar schon wegen des ungewöhnlich hohen Schmelzpunktes, der nach unseren Messungen noch um 4° höher liegt. Da kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, dass die Verbindung monomer ist und somit der Summenformel $C_8H_8N_2O$ entsprechen muss, vermuteten wir das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen nach Umlagerung in ein heterocyclisches System.

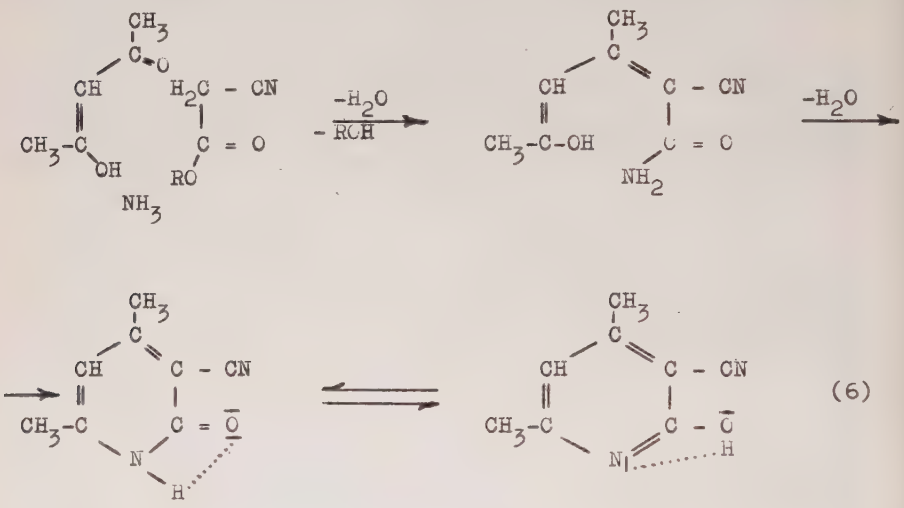
Dies bestätigte uns das IR-Spektrum mit einer sehr breiten Bande bei 3400K (NH-Absorption), die eine Assoziierung anzeigt. Eine ebenfalls sehr starke Carbonylbande bei 1654K sowie OH-Absorptionen bei 2850 bzw. 930K gleichzeitig und bei nur einem Sauerstoffatom im Molekül stützten diese Annahme weiter, so dass wir das Vorhandensein einer enolisierten Ketogruppe in Betracht zogen. Da ein derartiges System u.a. bei Pyridonen zu finden ist und auch bei dem noch zu besprechenden Benzalacetophenon-Malonitril vorliegt, schien uns die Annahme nicht unbegründet, dass ein Ringschluss des angeregten Nitrilstickstoffatoms nach dem C-Atom des Acetylacetons stattfindet, welches die enolische OH-Gruppe trägt, wobei die letztere anionotrop an das positive Nitrilkohlenstoffatom übergeht (Weg 5). Danach müsste das Produkt 4.6-Dimethylpyridon-2 (XI) [20] mit intramolekularer oder intermolekularer H-Brückenbindung sein:



(5)

XI XI

Die endgültige Klärung dieser Frage gelang uns schliesslich durch Zweitsynthese. Diese Struktur (XI) lässt sich nämlich auch über das Cyanessigester-Kondensat des Acetylacetons mit Ammoniak aufbauen (Weg 6) [34,35]. Hierbei dürfte sich als Zwischenstufe die angegebene Cyanacetamid-Verbindung bilden und anschliessend über die enolische OH-Gruppe Ringschluss eintreten.



(6)

XI XI

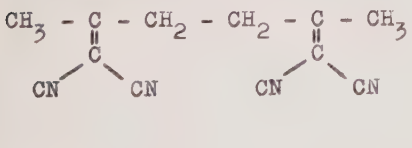
Die auf den beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Stoffe erwiesen sich als absolut identisch, womit der sichere Beweis für die Richtigkeit der cyclischen Konstitution des Malonitril-Acetylaceton-Kondensates erbracht und die von R. Hull angegebene Struktur eindeutig widerlegt ist.

Dieser Molekularbau drückt sich in einer, wenn auch mässigen, Wasserlöslichkeit des Stoffes aus. In Alkalien hingegen ist er sehr gut löslich und lässt sich mit Säuren daraus wieder ausfällen. Bemerkenswert ist seine ausserordentliche Beständigkeit gegenüber Mineralsäuren. So konnte selbst nach kurzer Behandlung mit 90%iger, heisser Schwefelsäure kein Anzeichen einer

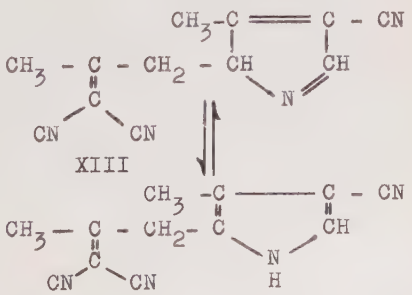
beginnenden Verseifung beobachtet werden. Auch gegen Brom ist XI resistent, was hier auf den stabilen Zustand des vorliegenden Sechsringsystems zurückzuführen sein dürfte.

3. Acetonylaceton-Malonitril

Neben dem ausgesprochen enolisierten Acetylaceton war es interessant, das Verhalten des homologen Acetonylacetons (Tab.I, lfd. Nr. 9), das kaum als Enol vorliegt, zu prüfen. Da die Umsetzung noch nicht beschrieben ist, stand offen, ob sich das Keton mit einer oder beiden Carbonylgruppen an der Reaktion mit Dicyanomethan beteiligen würde. Da hier jedoch, wie oben dargelegt, beide Ketogruppen reaktionsbereit sind, konnte man erwarten, dass zwei Mol des Nitrils aufgenommen werden. Diese Vermutung fanden wir bestätigt. Das entstandene, neue Produkt, ein gelbliches, schwerlösliches Kristallisat, das bei 295° unter Zersetzung schmilzt, hat nach der Analyse die Summenformel $C_{12}H_{10}N_4$ und somit zwei Malonitrilreste aufgenommen. Es gibt als einzige der von uns untersuchten Verbindungen dieser Reihe eine stark positive Fichtenspanreaktion. Das bestärkte uns in der Vermutung, dass wir auch hier nicht das zu erwartende Tetracyanodien (XII), sondern einen heterocyclischen Stoff vor uns haben. Eine Bestätigung gab uns dann auch das IR-Spektrum mit dem Hinweis auf eine C=N-Bindung und eine NH-Gruppe. Das deutlichste Indiz jedoch scheint uns die Tatsache, dass die CN-Bande gesplittet ist, und zwar in je einen Ast bei 2207 und 2222K. Dies ist ein sicheres Zeichen dafür, dass zwei verschiedene Arten von Nitrilbindungen vorliegen müssen, was mit Formel XII nicht in Einklang zu bringen ist. Wir dürfen daher mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass der Strukturvorschlag XIII zutreffend ist:



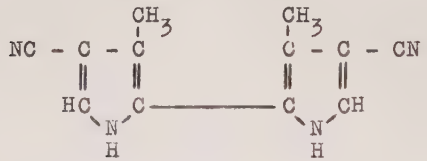
XII



XIII

Es ist infolgedessen nicht überraschend, dass die Substanz kein Brom zu addieren vermag; denn am resonanzstabilisierten Pyrrolkern wird diese Reaktion stark erschwert, und die Dicyanoäthylendoppelbindung, hier am Ende der Seitenkette, ist nach unseren Feststellungen generell unbefähigt, Brom anzulagern. Eine die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln fördernde OH-Gruppe, wie sie bei der homologen Acetylacetonverbindung zu finden ist, fehlt hier, so dass XIII in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Wir haben versucht, durch Verschärfung der Darstellungsbedingungen einen Stoff zu erhalten, bei dem, wie es XIV zeigt, auch von der anderen Dicyanovinylgruppe aus ein Ringschluss erfolgt ist, ein Methylpyrrolcarbonitril-Dimeres.



XIV

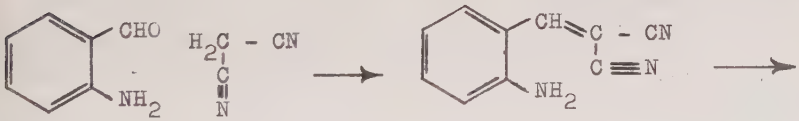
Da jedoch XIII ohnehin schon einen ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt besitzt und sich in diesem Temperaturbereich bereits zersetzt, und da andererseits seine Löslichkeit schlecht ist, blieben unsere Bemühungen ohne Erfolg.

Bemerkenswert an diesem Stoff ist, dass bei längerem Erwärmen seine Lösungen als Anzeichen einer beginnenden Zersetzung stets eine intensive blauviolette Färbung annehmen.

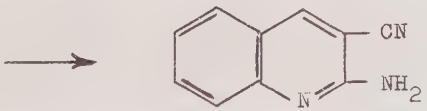
4. Benzaldehyd-Malonitril

Von den Malonsäuredinitrilverbindungen mit aromatischen Aldehyden und Ketonen ist über das mit Benzaldehyd schon verschiedentlich berichtet worden [2,5,7,48], wobei stets ein zwischen 81 und 88° schmelzendes, weisses Kristallisat erhalten wurde. Wir

Wir konnten in guter Übereinstimmung mit diesen Angaben aus verschiedenen Reaktionsmedien das erwähnte Produkt in recht hohen Ausbeuten und mit einem Schmelzpunkt von 87-88° isolieren. Seine Analyse entspricht der angenommenen Zusammensetzung, und es besteht aufgrund seiner Eigenschaften und seines Habitus keine Veranlassung, an seiner Konstitution als 1-Phenyl-2.2-dicyanoäthylen (XV) zu zweifeln. Ringschluss über eine Nitrilgruppe, der in diesem Falle zu einem Chinolincarbonitril (XVI) führen würde, dürfte hier nicht in Frage kommen, da das entsprechende ortho-C-Atom am Benzolkern, an dem die Cyclisierung erfolgen müsste, zu wenig reaktionsfähig ist. Wir haben in einem Parallelversuche das durch Knoevenagel-Synthese aus Cyanessigester und Benzaldehyd zugängliche 2-Cyan-2-carbäthoxy-1-phenyläthylen (XVII) dargestellt und untersucht, ob sich diese Substanz, ähnlich wie beim Acetylaceton-Cyanessigester-Produkt, mit Ammoniak cyclisieren lässt. Die Anregung zu diesen Arbeiten gab uns die Tatsache, dass o-Aminobenzal-Malonitril (XVIII) in das 2-Aminochinolin-3-carbonitril (XIX) sich umwandelt [12].

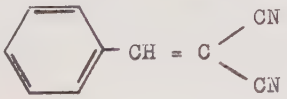


XVIII

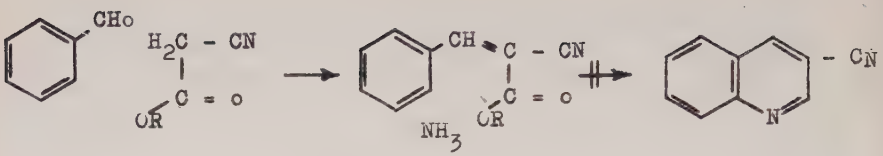


XIX

Wir mussten jedoch feststellen, dass XVII, offenbar weil es am ortho-C-Atom nicht substituiert ist, keine Cyclisierung erfährt. Auf unser Malonitril-Benzaldehyd übertragen, scheidet dieses Ergebnis die Chinolinstruktur XVI aus.



XV

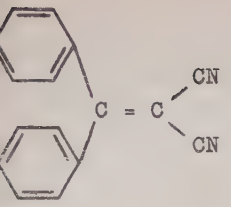


XVII XVI

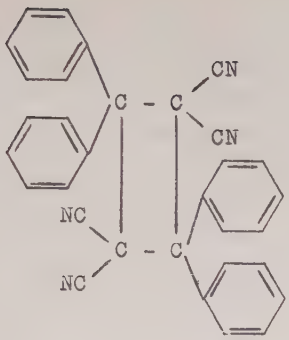
Eine gute Stütze für diese Aussage gab uns ein Hydrolysierungsversuch mit alkoholischer Kalilauge: Anstatt einer Nitrilverseifung erfolgte Spaltung des Moleküls an der C=C-Doppelbindung; denn wir erhielten nahezu quantitativ Benzaldehyd zurück. Starken Mineralsäuren gegenüber erweist sich die Substanz als äusserst widerstandsfähig, wie es sich auch mit Brom nicht zur Umsetzung bringen liess. Es wird sogar berichtet, dass sich die Doppelbindung gegenüber Ozon als quantitativ resistent erwiesen habe [5].

5. Benzophenon-Malonitril

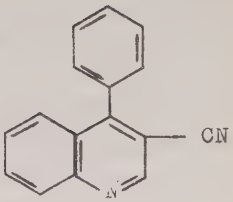
Geht man von den aliphatischen Ketonen über das Aralkylketon Acetophenon, das als nächstes besprochen werden soll, zu dem rein aromatischen Benzophenon über, so lässt sich eine merkliche Abnahme der Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe nicht übersehen. Es gelingt hier nicht, das Kondensat mit Methylencyanid auf die übliche Weise zu synthetisieren, sondern man muss die wasserfreie alkoholische Lösung der Ausgangsstoffe mit trockenem Ammoniak sättigen, um die Reaktion herbeizuführen [3]. Das in mässiger Ausbeute zu erhaltende Diphenyläthylendinitril (XX) wies die erwartete Zusammensetzung auf und zeigte die gewöhnliche Inaktivität gegenüber anzulagernden und verseifenden Agenzien. Da die Doppelbindung aber auch spektroskopisch nur schwächer zu erkennen war als sonst - die gewöhnlich recht intensive Medium-Absorptionsbande bei 1590K ist hier nur schwach ausgeprägt - konnte vorerst die Cyclobutanstruktur XXI nicht ganz ausgeschlossen werden, obwohl Molekulargewichtsbestimmungen gegen diese Annahme sprechen.



XX



XXI



XXII

Die Entscheidung auf theoretischem Gebiete brachte uns die Messung des Dipolmomentes. Während sich nämlich für XX ein Wert von etwa 4 D berechnen lässt, dürfte XXI kein Dipolmoment besitzen. Das experimentell ermittelte Moment betrug 4,4 D; somit konnten Zweifel an der Richtigkeit der Konstitution XX für die vorliegende Verbindung ausgeschlossen werden. Eine Cyclisierung zum Phenylchinolincarbonitril XXII in Betracht zu ziehen, hielten wir nicht für angebracht, und zwar schon aus Gründen, die einen Ringschluss des Monophenyläthylens XV zum Chinolinderivat XVI unmöglich machen.

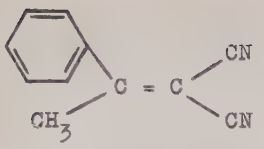
Bemerkenswerterweise fanden wir hier auch noch andere Parallelen zum Benzaldehyd-Malonitril-Kondensat XV. Wie dort erwies sich auch hier die Einwirkung starker Mineralsäuren zwecks Verseifung als erfolglos. Mit alkoholischer KOH hingegen tritt ebenfalls in der Wärme Zersetzung ein, und so wie wir dort Benzaldehyd zurückgewannen, konnten wir hier aus den Zersetzungsprodukten Benzophenon isolieren. Diesem Umstand Rechnung tragend, können wir nur XX als allein in Frage kommende Struktur ansehen.

6. Acetophenon-Malonitril

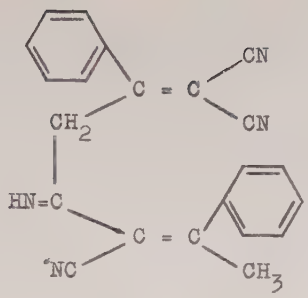
Aus der Reihe der aromatischen Ketoverbindungen war es das Acetophenon, das uns zuerst bei seiner Umsetzung mit Dicyanomethan zwei verschiedene Produkte lieferte, und zwar das erwartete 1-Phenyl-1-methyl-2.2-dicyanäthylen (XXIII) und dessen Dimeres (XXIV), die beide kein Brom aufzunehmen vermögen.

Liessen wir die Reaktion in Benzol unter Zusatz von Piperidin vonstatten gehen, so erhielten wir den bereits bekannten [6,11] farblosen Stoff, Fp. 94°-6° (XXIII). Arbeiteten wir jedoch in Methanol und verwandten ammoniakalisches Ammoniumacetat als Katalysator, so fiel beim Neutralwaschen in Benzol eine gelbe Substanz aus, die sich aus Alkohol umkristallisieren liess und bei 207-10° schmolz. Bei den beiden Stoffen wurde die gleiche Bruttozusammensetzung ermittelt, während die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung bei dem niedrigschmelzenden Körper einen der erwarteten (monomeren) Konstitution entsprechenden Wert ergab, bei dem hochschmelzenden annähernd den doppelten.

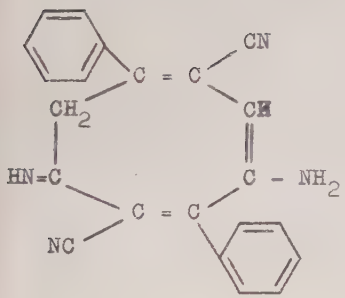
Es musste also offensichtlich eine Dimerisierung stattgefunden haben. Auf welche Weise dies eingetreten ist, zeigte uns das IR-Spektrum des Dimeren mit deutlichen Absorptionen im Frequenzbereich nahe 3400K als Anzeige einer NH-Gruppe. Wir kommen daher zu dem naheliegenden Schluss, dass die Verkettung der beiden Einzelmoleküle nicht durch Cyclobutanbildung, sondern über die Nitrilgruppe des einen zur aktiven Methylengruppe des anderen Moleküls erfolgt sein muss, so wie es beim Aceton die analogen Formen II und III veranschaulichen. Da die CN-Bande auch hier nicht gesplittet ist, müssen wir, wie schon beim Aceton-Malonitril-Dimeren dargelegt, die der Form V analoge Struktur XXV postulieren.



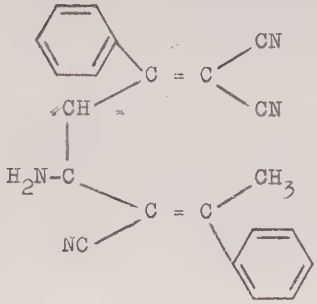
XXIII



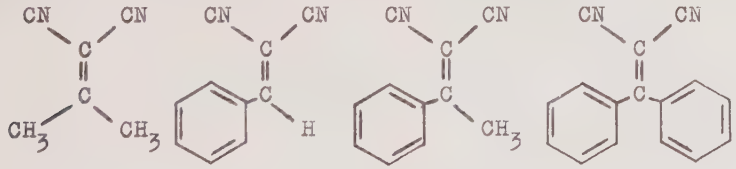
XXIV



XXV



Das Auftreten eines Dimeren überraschte nicht sehr; denn XXIII unterscheidet sich von I nur durch den Ersatz einer Methyl- durch die Phenylgruppe. Es besitzt also noch eine Methylgruppe, die infolge ihrer Nachbarstellung zur - wiederum mit zwei Nitrilgruppen in Konjugation stehenden - C=C-Doppelbindung recht reaktionsfähig ist und zur Dimerisation über eine CN-Gruppe eines anderen Moleküls zur Verfügung steht.



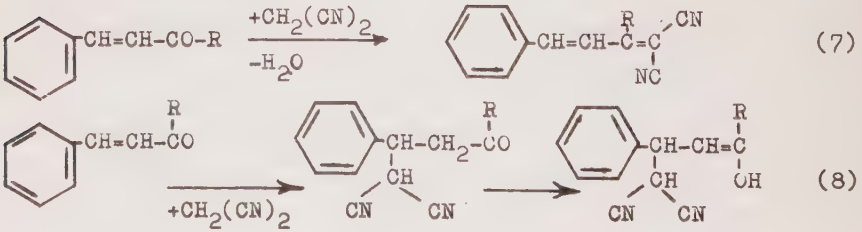
I	XV	XXIII	XX
Fp: -	86-8°	94-6°	137-9°

Begreiflicherweise konnten bei der Reaktion von Benzaldehyd sowie von Benzophenon mit Malonitril nur die erwarteten monomeren Produkte entstehen, da hier infolge Fehlens einer Methylgruppe eine derartige Dimerisierung ausgeschlossen ist. Wenn wir von den flüssigen rein aliphatischen 1.1-Dicyanäthylenen absehen, so fällt bei den oben aufgezeichneten aromatischen Analogen von der Phenyl- über die Phenylmethyl- zur Diphenylverbindung ein stetiges Ansteigen des Schmelzpunktes ins Auge. Auch in ihren übrigen Eigenschaften, wie Löslichkeiten, Habitus etc. sind die Stoffe einander sehr ähnlich, was in gutem Einklang mit ihrem analogen molekularen Bau steht.

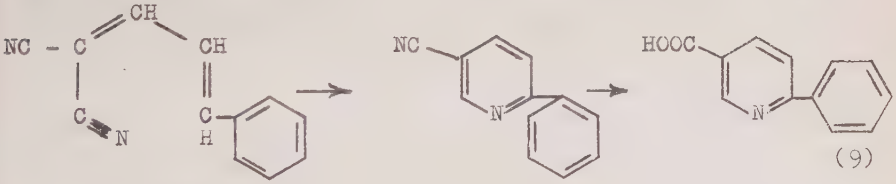
7. Zimtaldehyd-Malonitril

Bei den bisher besprochenen Derivaten des Dicyanomethans handelte es sich mit Ausnahme des enolisierten Acetylacetonderivates ausschliesslich um solche, die mit gesättigten Aldehyden und Ketonen dargestellt wurden. Im folgenden sollen es Carbonylverbindungen sein, die schon von vornherein ungesättigten Charakters sind.

Damit stellte sich uns die grundsätzliche Frage, ob die Nitrilkomponente in solchen Fällen primär mit dem Carbonylsauerstoff unter Wasseraustritt (Knoevenagel-Reaktion) kondensieren wird und - zunächst - ein α,β-ungesättigtes Dinitril bildet (7), oder ob sich das Methylencyanid nach Art einer Michael-Addition an die olefinische Doppelbindung der Carbonylkomponente anlagert, wobei gleichzeitig die Enolisierbarkeit der C=O-Gruppe erleichtert bzw. erst ermöglicht wird, und danach unter Abspaltung eines Mols Wasser eine Cyclisierung über die Nitrilgruppe stattfinden kann (8).



Das System Zimtaldehyd-Malonitril wurde von F.Hinrichsen und K.Lohse [14] bereits bearbeitet. Die Autoren sind der Meinung, dass eine Kondensation eingetreten sei und halten das Produkt infolgedessen für 1-Phenyl-4.4-dicyanobutadien-1.3 (XXVI). Wie im weiteren erläutert werden soll, kann diese Annahme nicht zutreffen. Wir konnten nämlich an Hand des IR-Spektrums feststellen, dass es sich hier um ein Pyridinderivat handelt. Das Spektrum zeigt die typischen Banden des Pyridingerüstes, wie Ringdeformation bei 1550K, sowie 970-1000K etc. Darüber hinaus gelang uns bei diesem Stoff unter recht agressiven Bedingungen die Verseifung zu einer Carbonsäure $C_{12}H_9NO_2$. Diese Säure hat mit 6,85% N nur noch ein Stickstoffatom im Molekül und zeigt das typische Spektrum einer Phenylpyridincarbonsäure (C=O bei 1650K). Neben den Banden bei 1160 und 1085K bestätigt vor allem die starke Absorption bei 988K die Pyridinstruktur. Hiermit konnte bewiesen werden, dass nur eine einzige Nitrilgruppe vorhanden gewesen sein kann und die Konstitution XXVI für das Malonitril-Zimtaldehyd-Produkt nicht in Frage kommt.

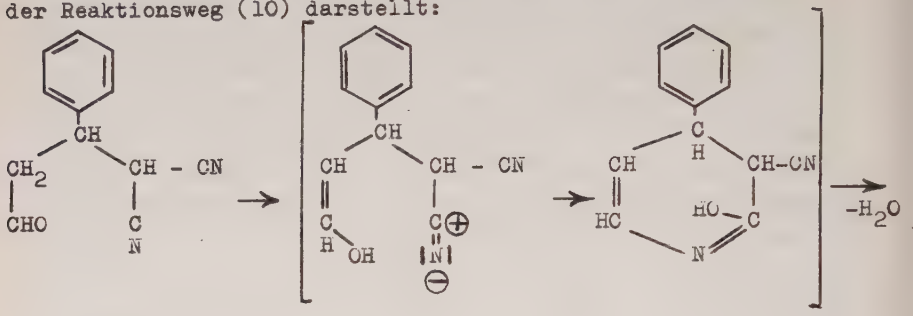


(9)

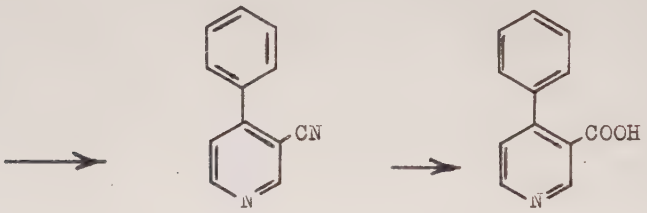
XXVI XXVII XXVIII

Wir sahen uns nunmehr vor die Aufgabe gestellt, herauszufinden, welche Stellung die Substituenten im Pyridinkern einnehmen. Dazu gingen wir von folgender Überlegung aus: Wäre die Kondensation des Ausgangsnitrils primär an der Aldehydgruppe des Zimtaldehyds vonstatten gegangen (Weg 9), so hätte nach der Ringbildung nur das 2-Phenylpyridin-5-carbonitril (XXVII) und nach dessen Verseifung die entsprechende Carbonsäure XXVIII entstehen können. Letztere jedoch ist bekannt und aufgrund ihrer physikalischen Daten mit der von uns dargestellten Säure nicht identisch. Dies lässt aber nur den Schluss zu, dass zwischen den Ausgangsstoffen eine Michael-Addition stattgefunden

haben muss und nachfolgend eine Ringverknüpfung, so wie es der Reaktionsweg (10) darstellt:



XXIX



(10)

XXX XXXI

Da wir auf diese Weise die Konstitution XXVII ausschliessen konnten, dürfte XXX unseres Erachtens den einzig möglichen Bau der aus Zimtaldehyd und Malonitril erhaltenen Stoffes darstellen.

Die Substanz XXX bildet schwach gelbliche Nadeln, die bei 129-30° schmelzen und, auf die Haut gebracht, blasenziehend wirken.

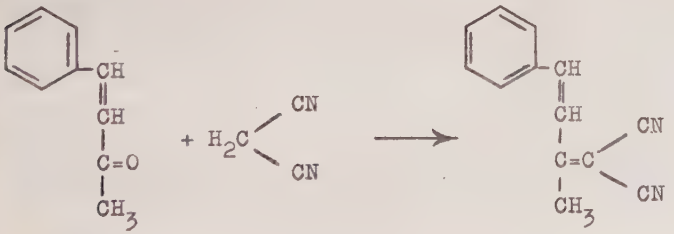
In absolutem Äther gelang es uns durch Einleiten von trockenem HCl, aus diesem Phenylpyridinnitril ein sehr unbeständiges Hydrochlorid zu erhalten. Unter Eiskühlung setzte dabei das Ausfallen eines ziegelroten Kristallisates ein, das sich an der Luft nach wenigen Minuten, beim Erwärmen auf über 80° spontan unter HCl-Entwicklung in gelbes XXX zurückverwandelte. Das Hydrochlorid löste sich gut in Alkoholen und Aceton mit roter Farbe; die Lösungen sind ebenfalls nicht lange haltbar.

Die aus XXX durch Behandlung mit rauchender Salzsäure im Einschlussrohr erhaltene Phenylnicotinsäure XXXI bildet hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 212-14°. Sie ist eine sehr schwache Säure; ihre wässrige Lösung zeigt einen P_H von 4,5.

8. Benzalaceton-Malonitril

Die im folgenden noch zu behandelnden, mit Dicyanomethan umgesetzten Carbonylverbindungen sind ausnahmslos ungesättigte, aromatische Ketone. Es ist leicht einzusehen, dass auch hier die gegenüber der Aldehydgruppe naturgemäss reaktionsträgere Ketogruppe kaum eine Kondensation mit der Methylengruppe des Malonitrils eingehen wird, sondern die Additionsreaktion des letzteren an die olefinische Doppelbindung wird begünstigt sein. Wir fanden das bei allen in der Folge untersuchten Verbindungen bestätigt.

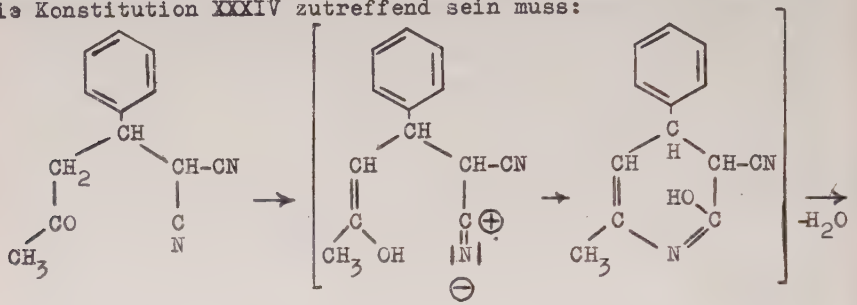
Die aus Benzalaceton und Methylencyanid erhältliche Substanz ist vor einiger Zeit in der Literatur erwähnt worden [11] und als 1-Phenyl-3-methyl-4.4-dicyanobutadien (XXXII) deklariert worden:



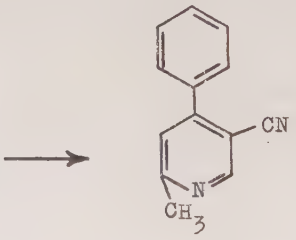
XXXII

Es ist jedoch unter Berücksichtigung des am Anfang dieses Abschnitts Gesagten nicht anzunehmen, dass beim Benzalaceton als Homologen des Zimtaldehyds eine Knoevenagel-Kondensation gegenüber der bei diesem Verbindungstyp regelmässig beobachteten Michael-Addition begünstigt sein soll. Da auch das IR-Spektrum einen Hinweis auf die Pyridinstruktur gibt (1215,1160, 1070, 1025 und 960K) und die Eigenschaften der Verbindung denen

von XXX sehr ähnlich sind - es wurden gelbliche, alkohollösliche Nadeln vom Fp. 132° erhalten - folgern wir, dass die Konstitution XXXIV zutreffend sein muss:



XXXIII



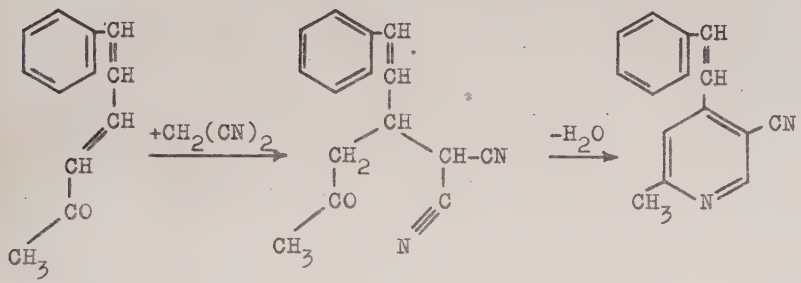
XXXIV

Leider führten Verseifungsversuche nicht zum Erfolg; milde Bedingungen reichten nicht aus, die Nitrilgruppe, sauer oder alkalisch, zu hydrolysieren. Agressivere Methoden bewirkten, besonders bei erhöhten Temperaturen, eine Zersetzung des Reaktionsmaterials.

9. Cinnamalaceton-Malonitril

Die Umsetzung ist bisher nicht beschrieben worden. Das zweifach ungesättigte Keton nahm nur ein Mol Nitril auf; denn wir konnten ein der Summenformel $C_{15}H_{12}N_2$ entsprechendes, gelbes Kristallisat vom Schmelzpunkt 147° isolieren, dessen molekularer Bau wieder an Hand des IR-Spektrums eindeutig aufgeklärt werden konnte. Es handelt sich auch hier um ein Pyridinderivat, gekennzeichnet u.a. durch die beiden starken Absorptionsbanden bei 996 und 985K, sowie 1070 und 1165K. Die Bande bei 988K könnte auch die Anzeige für die -C=C-trans-Schwingung sein, was mit

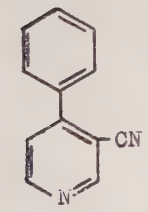
unserer Annahme ebenfalls in Einklang stehen würde. Der Reaktionsmechanismus wird dem bei der Entstehung von XXX bzw. XXXIV analog sein, so dass die Struktur XXXVI gesichert sein dürfte:



XXXV

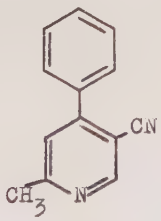
Unsere Bemühungen, dieses heterocyclische Nitril in eine Carbonsäure zu überführen, scheiterten auch hier wieder an der hohen Beständigkeit der Substanz bzw. an der Zersetzlichkeit der erwarteten Säure.

Wenn wir die drei zuletzt besprochenen Malonitril-Verbindungen noch einmal vergleichend gegenüberstellen, so müssen wir feststellen, dass sie in ihrem Bau nur geringfügig voneinander abweichen:



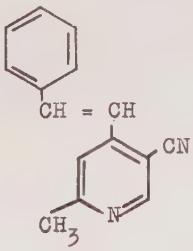
XXX

Fp. 129-30°



XXXIV

Fp. 130-2°



XXXV

Fp. 147°

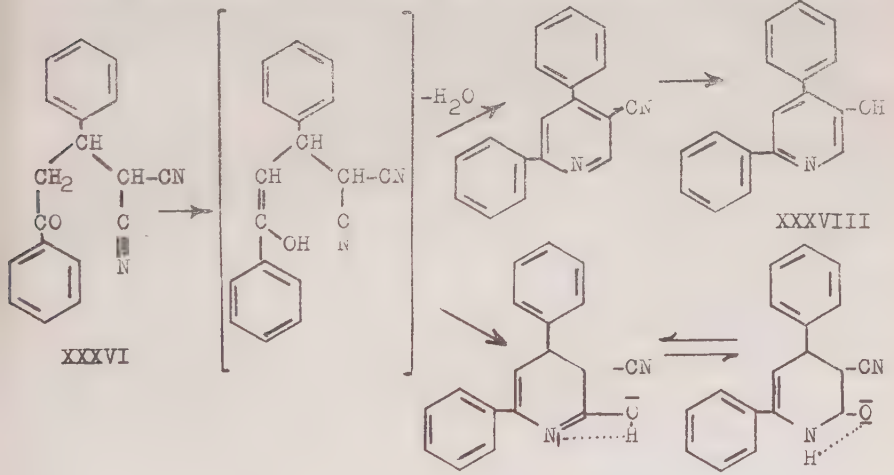
Diese Ähnlichkeit drückt sich bezeichnenderweise auch in ihren übrigen Eigenschaften aus. Das ist am deutlichsten daran zu erkennen, dass die Schmelzpunkte innerhalb eines verhältnismässig kleinen Bereiches liegen und vom Phenyl- über das Phenylmethyl- zum Styrylmethylpyridincarbonitril ansteigen. Auch in Aussehen und Löslichkeiten zeigen die drei Substanzen eine gute Übereinstimmung. Auch die ohnehin recht schwach ausgeprägte Basizität dieser Pyridinderivate nimmt von XXX nach XXXV hin ab. Während nämlich die Phenylverbindung, wie dort erwähnt, noch zur Bildung eines labilen, festen Hydrochlorids befähigt ist, kam es bei den beiden anderen nach Einwirkung von HCl nur zu schwachen Färbungen der ätherischen Lösungen ohne Ausfall eines Reaktionsproduktes.

Interessant scheint uns noch die Tatsache, dass XXX, das zur Nitrilgruppe in o-Stellung substituiert ist, trotz der allgemein schlechten Verseifungstendenz tertiärer Nitrile in die Säure überführt werden konnte, während uns das bei XXXIV und XXXV, die ausserdem noch p-Substituenten tragen, nicht gelungen ist.

10. Benzalacetophenon-Malonitril

Im Benzalacetophenon haben wir wieder ein Keton vor uns, das mit Methylencyanid zu zwei verschiedenen Produkten führt. Die beiden Ausgangsstoffe, in Substanz miteinander gemischt, begannen nach einigen Stunden zusammenzusintern und ergaben bald eine Masse, die sich aus Aceton in zwei Verbindungen trennen liess, und zwar in eine darin leicht lösliche, bei 126° schmelzende Komponente, die den Hauptteil des Gemisches ausmachte, und in ein schwer lösliches Kristallisat, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Toluol/Ligroin und Aceton schliesslich einen Schmelzpunkt von 251-4° zeigte. Die beiden Substanzen konnten jedoch auch getrennt voneinander dargestellt werden: In Ligroin - ohne Zusatz eines Katalysators - bildete sich lediglich das niedrigschmelzende; in Aceton ohne Basenzugabe vornehmlich das hochschmelzende Produkt, mit Katalysator ausschliesslich das letztere.

E.P. Kohler et al. [9] haben sich vor längerer Zeit mit Kondensationen am Benzalacetophenon beschäftigt und berichtet, mit Malonitril das 1-Cyano-2-phenyl-3-benzoylbutyronitril (XXXVI) vom Fp. 126° erhalten zu haben, das erst durch Einwirkung starker Säuren und Alkalien in ein Pyridon XXXVII (angegeb. Fp. 220-30°) zu überführen sei. Da offensichtlich ein Widerspruch zwischen diesen und unseren Ergebnissen besteht, haben wir die beiden erhaltenen Stoffe der chemischen und infrarotspektroskopischen Analyse unterzogen und gefunden, dass die Verbindung mit Fp. 126°, deren Bruttozusammensetzung der Formel $C_{18}H_{14}N_2O$ entspricht, schon eine cyclische Amidstruktur aufweist. Die Amid-I-Bande im Absorptionsbereich von 1670K ist hierfür ein wichtiger Anhaltspunkt. Diese Bedingungen erfüllt aber Formel XXXVII in hohem Maße, und nicht, wie von obigen Verfassern angenommen, das offenkettige Dinitril XXXVI.



Das Spektrum zeigt ausserdem eine ungewöhnlich breite NH-Bande, was ein sicheres Indiz für das Vorliegen von Wasserstoffbindungen ist. Wir haben das an XXXVII zum Ausdruck gebracht.

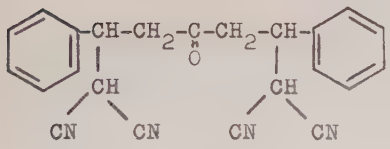
Wenden wir uns nun dem hochschmelzenden Körper zu und unterstellen, dass die zitierten Autoren in ihrer Verbindung vom Fp. 220-30° den gleichen Stoff vor sich hatten. Dazu muss gesagt werden, dass unser Rohprodukt zuerst einen Schmelzpunkt von 224-7° aufwies und dieser nur durch oft wiederholtes Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln auf 251-4° gebracht werden konnte. Überraschenderweise stellte sich heraus, dass dieses Produkt nur ein Stickstoffatom im Molekül enthält und der Summenformel $C_{17}H_{13}NO$ gerecht wird. Das IR-Spektrum zeigte hier das völlige Fehlen der CN- und dafür eine OH-Gruppe. Da Kohler u. Mitarb. in diesem Zusammenhang auch von der Möglichkeit berichten, bei diesem Verbindungstyp -CN mit alkoholischem Alkali glatt gegen -OH auszutauschen, halten wir es durchaus für wahrscheinlich, dass im vorliegendem Falle eine derartige Umlagerung eingetreten ist. Obwohl wir keine Acetylverbindung erhalten konnten, möchten wir doch die Formel XXXVIII für unser 254°-Produkt vorschlagen. Zumindest handelt es sich dabei nicht um XXXVII.

11. Dibenzalaceton-Malonitril

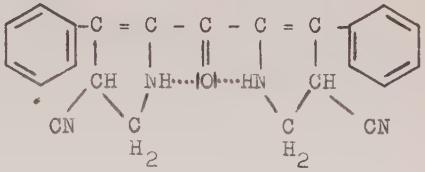
Die in den vorangegangenen Kapiteln mehrfach erörterte Frage, ob ungesättigte aromatische Carbonylverbindungen mit Malonitril dieses an ihre C=O-Gruppe kondensieren oder ob sich das Nitril an die C=C-Doppelbindung addiert, konnten wir am Beispiel des Dibenzylidenacetons mit Sicherheit zugunsten der letzteren Annahme klären. Dieses Keton mit zwei olefinischen Doppelbindungen, das man durch Kondensation von zwei Molen Benzaldehyd an Aceton im alkalischen Medium erhält [47] und dessen Malonsäuredinitrilderivate bisher unbekannt sind, dürfte im Falle einer Knoevenagel-Kondensation nur ein Mol Nitril binden können. Würde jedoch eine Michael-Addition stattfinden, so müsste es möglich sein, ein oder auch zwei Mole Methylencyanid in das Ketonmolekül einzuführen.

Dies glückte uns in der Tat, und zwar erhielten wir beide Stoffe in einem Reaktionsgang und trennten sie durch fraktionierte Fällung aus Aceton/Wasser. Die schwerer lösliche Verbindung

hatte nach mehrmaligem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 286-90° und entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{23}H_{18}N_4O$. Es handelt sich also um das Di-Addukt:



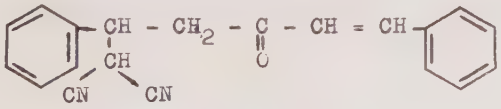
XXXIX



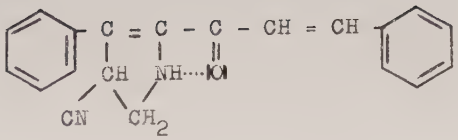
XL

Wie aus dem IR-Spektrum hervorgeht, liegt auch hier wieder kein Tetranitril (XXXIX) vor, sondern es muss über je eine CN-Gruppe der beiden Dicyanomethylreste ein Ringschluss erfolgt sein. Den Beweis hierfür gibt uns die breite NH-Bande bei 3440K. Wäre die Cyclisierung nur auf einer Seite vonstatten gegangen, so müssten, wie beim Acetonylaceton-di-malonitrilkondensat XIII, zwei verschiedene Arten von Nitrilbindungen im Molekül vorliegen, was sich in einer Splittung der CN-Bande erkennen lässt. Da dies nicht der Fall ist, lässt sich mit Sicherheit die Struktur XL postulieren. Diese Aussage wird weiter gestützt durch den spektroskopischen Nachweis von Wasserstoffbrücken im Molekül, was infolge der mittelständigen Carbonylgruppe durchaus plausibel erscheint.

Dem in Aceton wesentlich besser löslichen "Monoaddukt" vom Fp. 216-7° kommt seinen Analysenergebnissen nach die Summenformel $C_{20}H_{16}N_2O$ zu. Wir hatten daher angenommen, dass es sich hier um XLI bzw. XLII handelt.



XLI



XLII

Leider bestätigte uns das IR-Spektrum diese Annahme nicht. Es stellte sich nämlich heraus, dass die Verbindung keine Nitrilgruppe enthält, und auch die nach der Cyclisierung gebildete NH-Gruppe lässt sich nicht mit Sicherheit nachweisen. Wir müssen also offenlassen, welche Stellung die beiden Stickstoffatome im Molekül einnehmen.

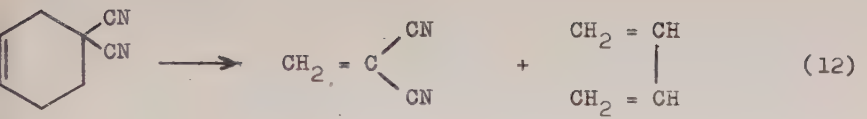
12. Weitere Malonitril-Derivate

Mit den bisher beschriebenen Reaktionen ist die Zahl der von uns untersuchten Umsetzungen in dieser Reihe nicht erschöpft. Bei den restlichen in Tab. I aufgeführten Synthesen handelt es sich entweder um solche, deren Ergebnisse einerseits bekannt sind und bei denen wir überdies keine neuen Gesichtspunkte fanden, die einer ausführlicheren Abhandlung bedurft hätten, oder es sind Reaktionen, deren Produkte infolge Zersetzlichkeit nicht rein erhalten werden konnten. Wir wollen sie im folgenden kurz besprechen.

a) Formaldehyd bildet mit Methylencyanid nach G. Östling ein polymeres Material vom Fp. 206-7°. Wir erhielten farblose, amorphe Polymerisate, die zwischen 220 und 230° zusammensinterten und kein Bromadditionsvermögen besassen.

Das sehr empfindliche monomere Vinylidencyanid lässt sich auf diese Weise (11) nicht darstellen, sondern es kann in geringer Ausbeute durch pyrrolytische Spaltung von 1.1-Dicyanocyclohexen-3 (Weg 12) gewonnen werden:

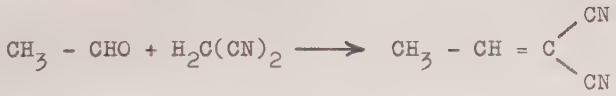
(11)



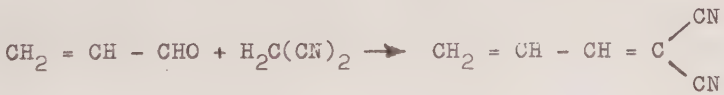
(12)

b) Vermeintliche Äthylidenmalonsäuredinitrile aus Acetaldehyd und Dicyanomethan sind in der Fachliteratur häufig zu finden. Die Eigenschaften der erwähnten Verbindungen sind recht unterschiedlich und die angegebenen Schmelzpunkte liegen beispielsweise bei 77-78° [48], oder 113-4° [3] oder 184-5° [3]. Wir isolierten zuerst ein Kristallisat vom Fp. 87-9°, das nach einigen Monaten um 8° höher schmolz.

Alle diese Stoffe sind ohne Zweifel Dimerisate bzw. Polymerisate verschiedener Art; denn erst in jüngerer Zeit wurde das eigentliche monomere 1-Methyl-2.2-dicyanäthylen unter sehr milden Reaktionsbedingungen und starker Kühlung als Flüssigkeit mit Kp_1: 65-8° dargestellt [13]:



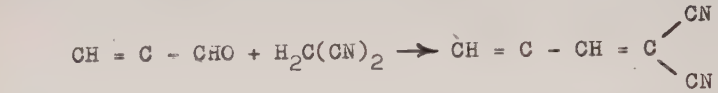
c) Aus Acrolein und Malodinitril sollte 1.1-Dicyanbutadien entstehen:



Wir haben diesen Versuch durchgeführt und gelblich-weisses, in Benzol und Alkohol unlösliches Pulver erhalten, dessen Stickstoffgehalt dem für Dicyanbutadien errechneten Werte entsprach, das bei 190° erweichte und sich bis 250° zersetzt hatte. Es handelt sich offensichtlich um ein Polymerisationsprodukt.

Butadien-1.1-carbonitril wurde auch schon in der Patentliteratur erwähnt [49], leider jedoch ohne jegliche Angaben über das Produkt.

d) Wenn man Propargylaldehyd mit Dicyanomethan umsetzt, müsste man zu 1.1-Dicyanbuten-1-in-3 kommen,

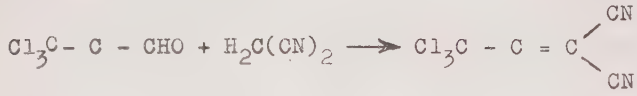


einem Dinitril mit einer Doppel- und einer Dreifachbindung in Konjugation. Bedauerlicherweise konnten wir die Verbindung nicht isolieren, da sie, wie auch schon das Ausgangsaldehyd, sehr unbeständig ist.

e) Glyoxal müsste mit Methylencyanid 1.1.4.4-Tetracyanbutadien führen:

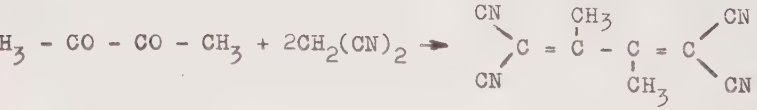
Auch hier gelang es uns nicht, aus der tiefroten Reaktionslösung ein definiertes Produkt zu erhalten.

f) Zu ähnlichen Ergebnissen kamen wir mit dem System Chloral-Malonitril:



Die Lösung der Ausgangsprodukte in Benzol/Äthanol war zuerst leicht bläulich; sie wurde nach Piperidinzusatz rot und schlug dann wieder in einen tiefen blauvioletten Farbton um. Ein Produkt konnte nicht erhalten werden.

g) Diacetyl als α-Diketon sollte mit Malonitril, falls beide Carbonylgruppen reagieren, wieder zu einem Butadien zusammentreten:



Bei unseren Versuchen wurden die Reaktionslösungen zuerst stets dunkelrot, um nach einigen Stunden eine tiefdunkelgrüne Färbung anzunehmen. Es schieden sich nach mehrtägigem Stehen oder beim Erwärmen grüngraue, amorphe Niederschläge ab, Fp. unscharf zwischen 195 und 210°, leichtlöslich in Pyridin (Zersetzung) und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Xylol. Es handelt sich auch hier wieder um schlecht definierbare Polymerisate.

h) p-Chlor und p-Hydroxybenzalmalonsäuredinitril sind bekannte Verbindungen, die wir zu Vergleichszwecken mit der Benzalverbindung (XV) hergestellt haben und deren Eigenschaften denen von XV ähnlich sind. Die gelbe Hydroxybenzalverbindung fällt durch ihre ungewöhnlich starke Färbekraft auf. Das lässt die Vermutung zu, dass die Verbindung eine chinoide Resonanzform besitzt:

i) Die vier aromatischen Ketone Cinnamalacetophenon, Cinnamalbenzalaceton, Benzalacetylaceton und Cinnamalacetylaceton lieferten bei ihrer Umsetzung mit Dicyanomethan im Gegensatz zu verschiedenen anderen im Rahmen dieser Arbeit besprochenen analogen Ketonen nur mehr oder weniger zähe Öle und Harze, die sich nicht weiter reinigen liessen.

Tabelle II

Dargestellte Malonitrilderivate

	Verbindungsname	Aussehen
1	1.1-Dimethyl-2.2-dicyanäthylen	farbl. Flgkt.
2	1-Isopropyliden-2-amino-4-dicyanmethylen-6-iminocyclohexen-(2)	farbl. Krist.
3	4.6-Dimethyl-2-hydroxypyridin-3-carbonitril	farbl. Nadeln
4	3-Cyan-4-methyl-5-(3.3-dicyan-2-methylpropen-2-yl)-pyrrol	orangefarbene Kristalle
5	1-Phenyl-2.2-dicyanäthylen	farbl. Nadeln
6	1-Phenyl-1-methyl-2.2-dicyanäthylen	farbl. Krist.
7	1-Amino-3.7-dicyan-4.8-diphenyl-6-imino-cyclooctatrien-(1.3.7)	gelbe Nadeln
8	1.1-Diphenyl-2.2-dicyanäthylen	farbl. Krist.
9	4-Phenylpyridin-3-carbonitril	gelbl. Krist.
10	4-Phenyl-6-methylpyridin-3-carbonitril	hellgelbe Krist.
11	4-Styryl-6-methylpyridin-3-carbonitril	hellgelbe Krist.
12	2-Hydroxy-3-cyan-4.6-diphenyl-3.4-dihydro-pyridin	farbl. Krist.
13	3-Hydroxy-4,6-diphenylpyridin	farbl. Krist.
14	Bis-(3-phenyl-4-cyan-Δ^2-pyrrolinyl-2)-keton	farbl. Krist.
15	2-Cinnamoyl-3-phenyl-4-cyan-Δ^2-pyrrolin	farbl. Krist.
16	4-Phenylpyridin-3-carbonsäure	gelbl. Krist.

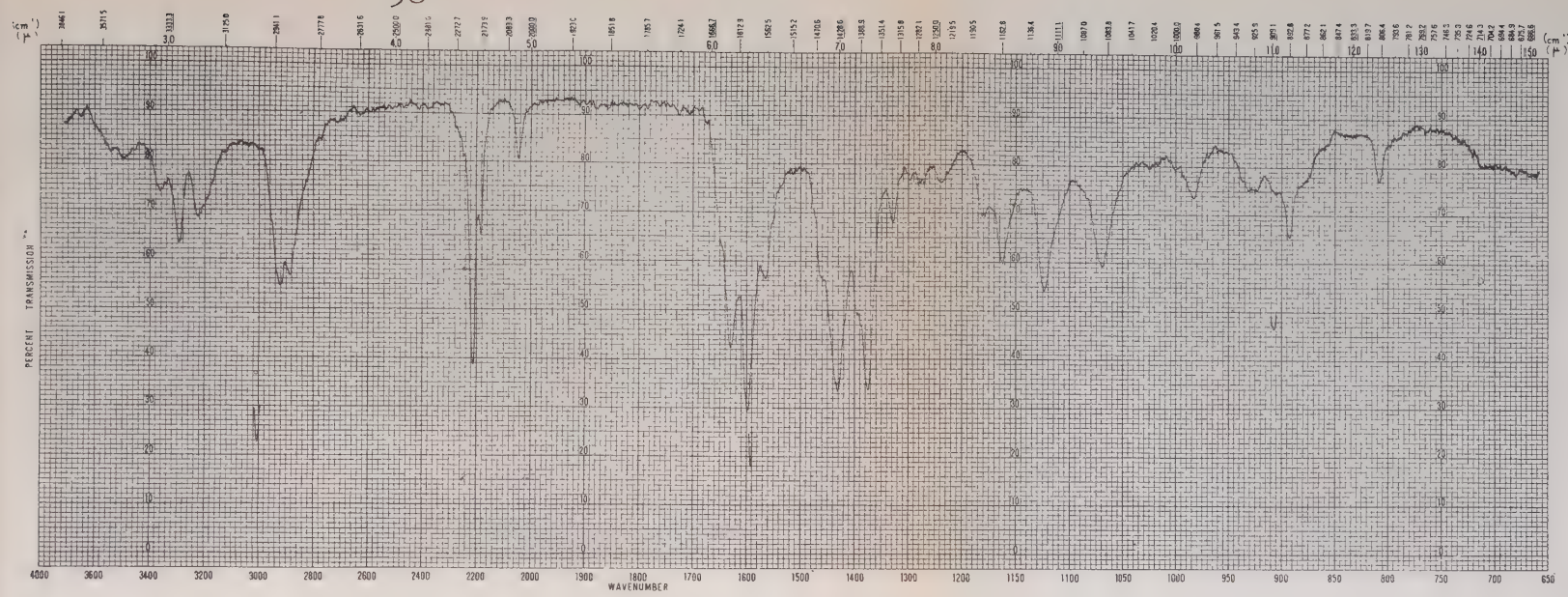
Verb.-Nr.	Strukturformel	Fp. °C	Kp. (mm Hg)
I	$(CH_3)_2{:}C{:}C{:}(CN)_2$	-	98-101(14)
V	$(CH_3)_2{:}C{:}\overline{C.C(:NH).CH_2.C\langle:C(CN)_2\rangle.C:C(NH_2)}$	176-8	
XI	$CH_3.\overline{C:C(CN):C(OH):N:C(CH_3):CH}$	293-6	
XIII	$(CN)_2{:}C{:}C(CH_3).CH_2.\overline{C:C(CH_3).C(CN):CH.NH}$	295-7	
XV	$C_6H_5.CH{:}C(CN)_2$	86-8	
XXIII	$C_6H_5.C(CH_3){:}C(CN)_2$	94-6	
XXV	$\overline{CH_2.C(:NH)\mathfrak{C}(CN):\mathfrak{C}(C_6H_5)\mathfrak{C}(NH_2):CH.C(CN):C(C_6H_5)}$	207-10	
XX	$(C_6H_5)_2C{:}C(CN)_2$	137-9	
XXX	$(C_6H_5)\overline{C:CH.CH:N.CH:C(CN)}$	128-30	
XXXIV	$(C_6H_5)\overline{C:CH.C(CH_3):N.CH:C(CN)}$	130-2	
XXXV	$C_6H_5.CH{:}CH.\overline{C:CH.C(CH_3):N.CH:C(CN)}$	147-8	
XXXVII	$C_6H_5.\overline{CH.CH:C(C_6H_5).N:C(OH).CH(CN)}$	126	
XXXVIII	$C_6H_5.\overline{C:CH.C(C_6H_5):N.CH:C(OH)}$	251-4	
XL	$\langle\overline{NH.CH_2.CH(CN).C(C_6H_5):C}\rangle_2CO$	276-81	
XLII	$\overline{NH.CH_2.CH(CN).C(C_6H_5):C}.CO.CH{:}CH.C_6H_5$	216-7	
XXXI	$(C_6H_5)\overline{C:CH.CH:N.CH:C(COOH)}$	212-14	

Infrarotspektrogramme

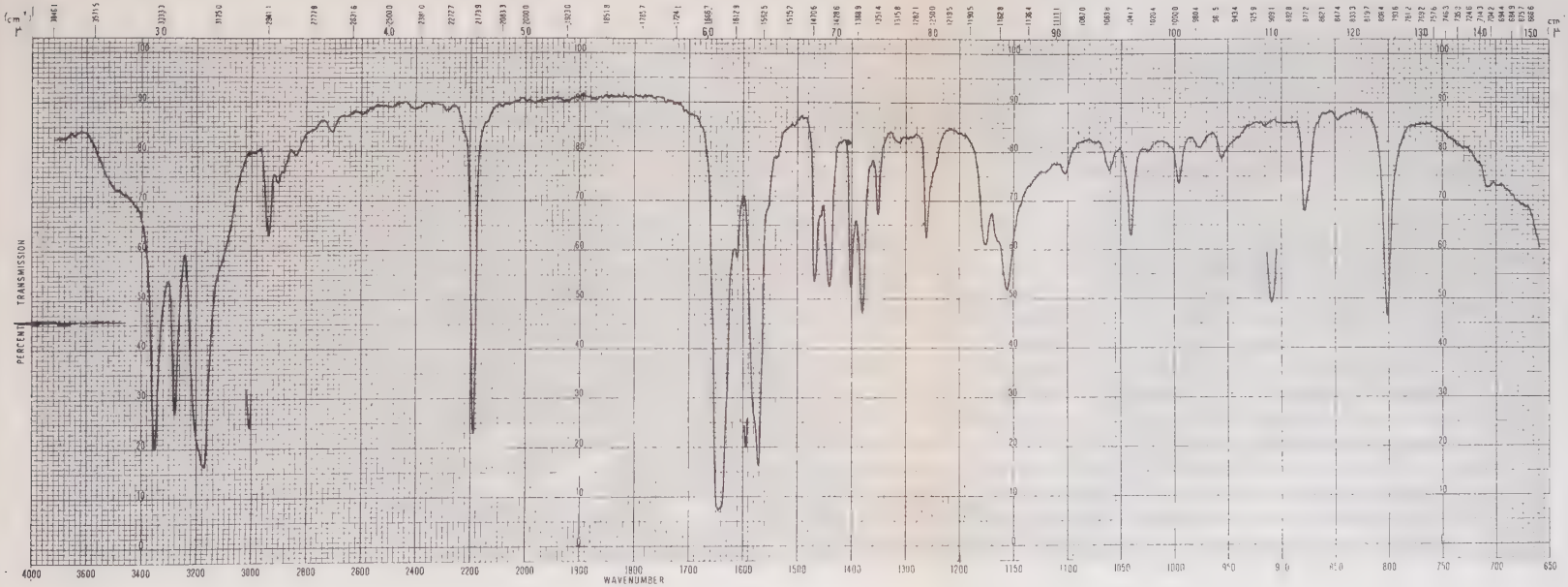
der

Malonitrilderivate

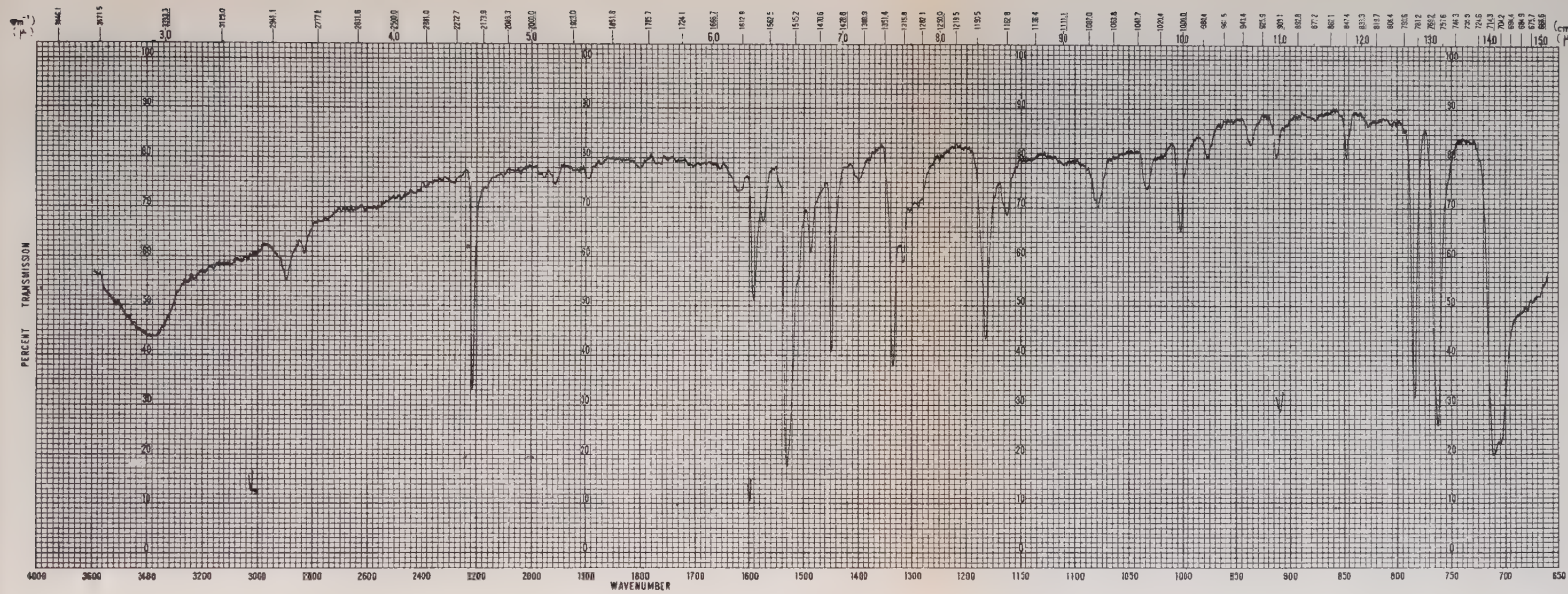
Erläuterungen dazu finden sich in den entsprechenden Kapiteln sowie in vorstehender Tabelle II .



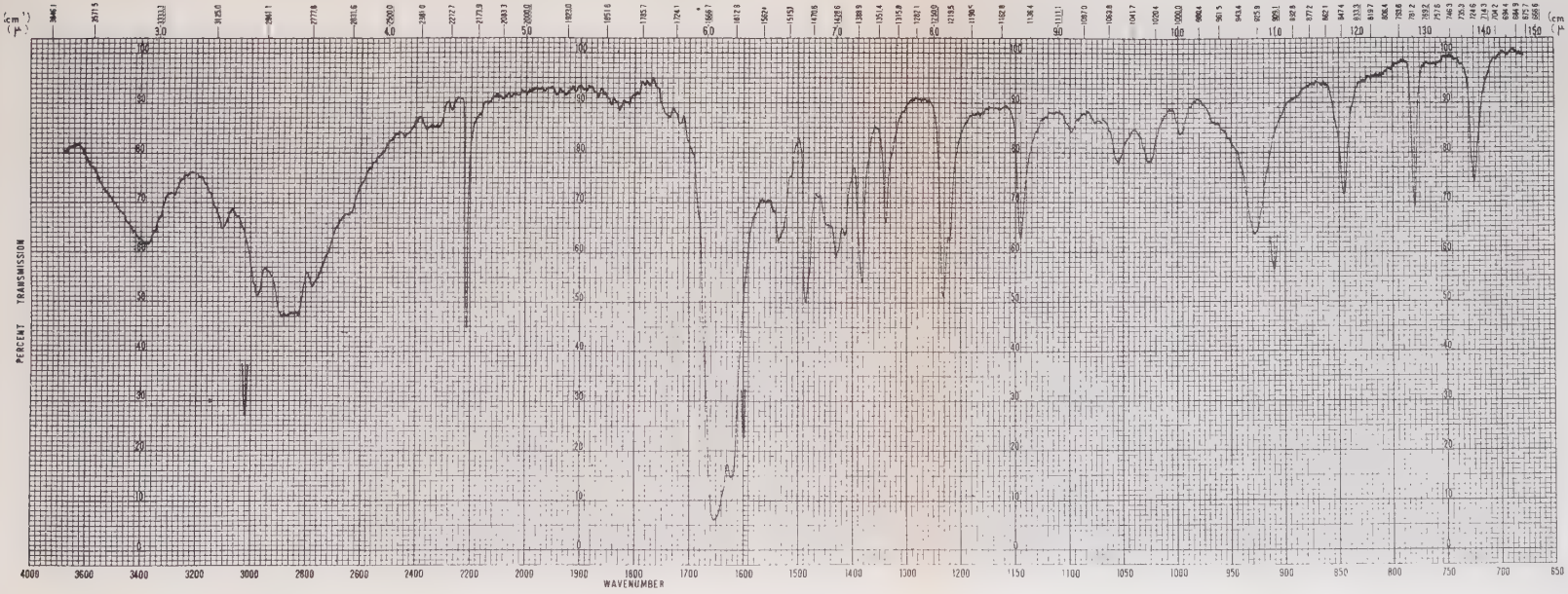
Verbindung I



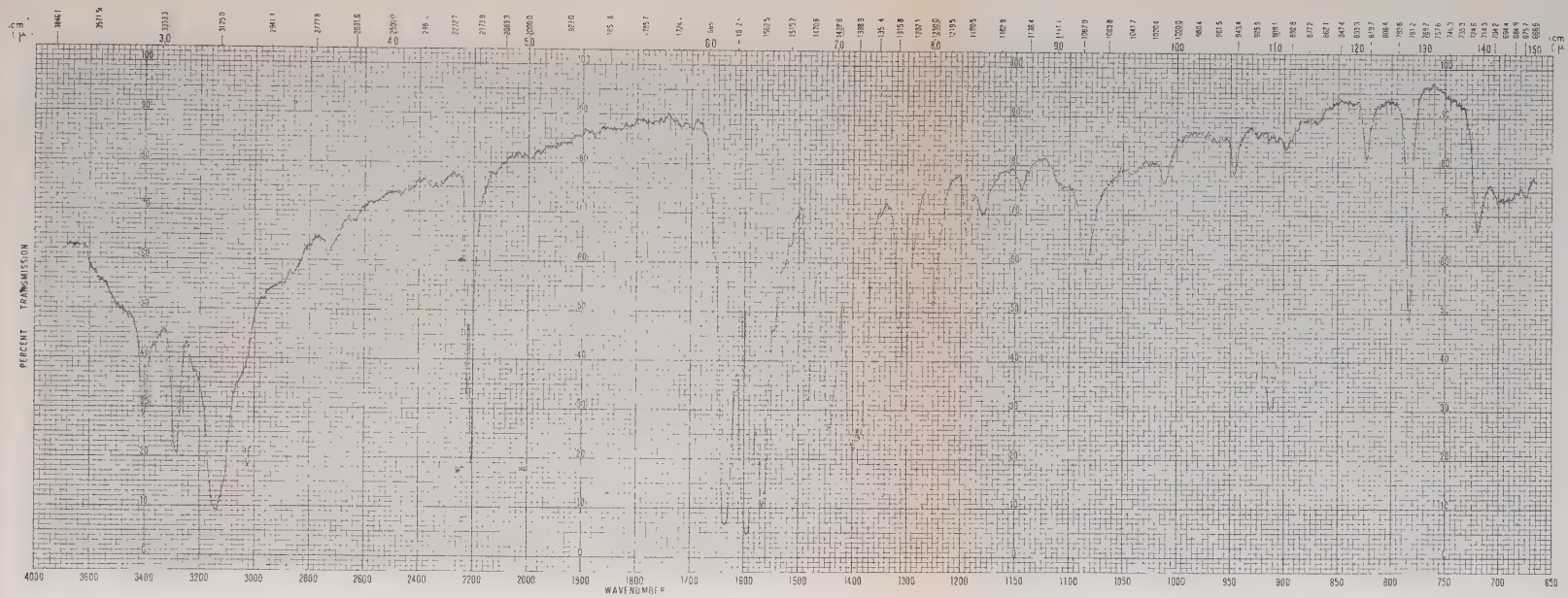
Verbindung V



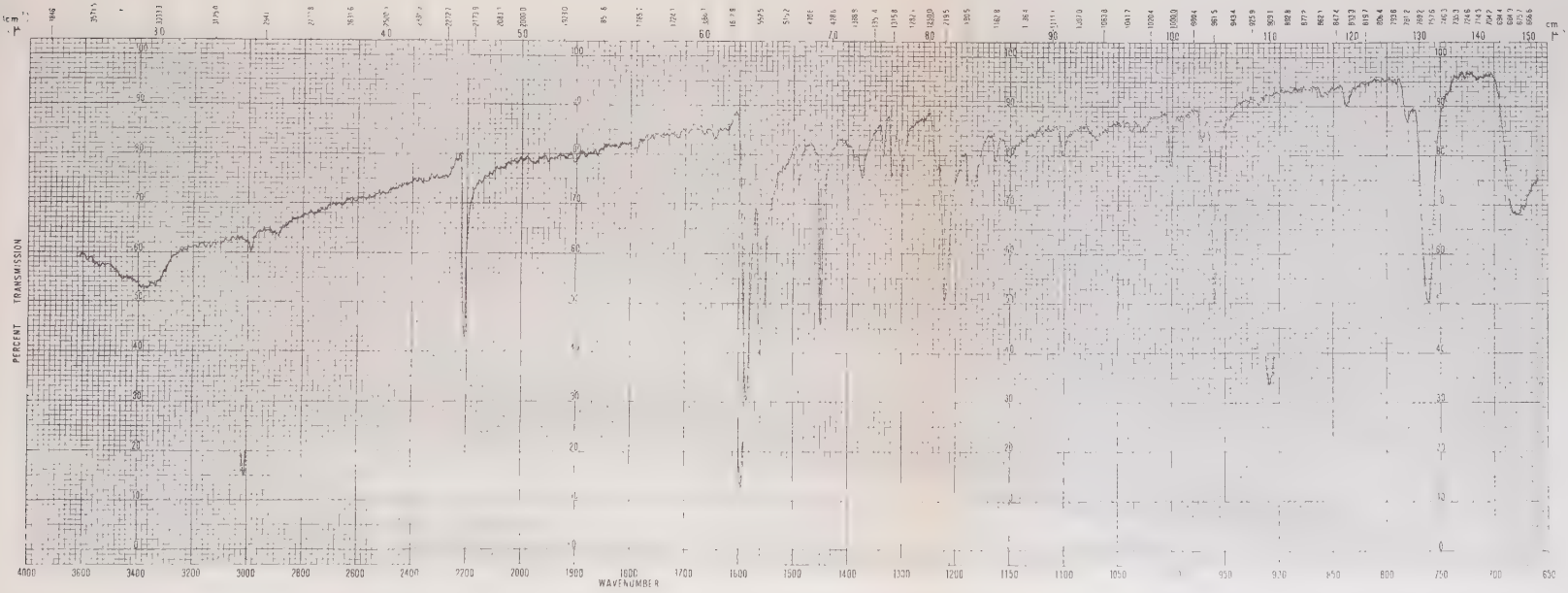
Verbindung XX



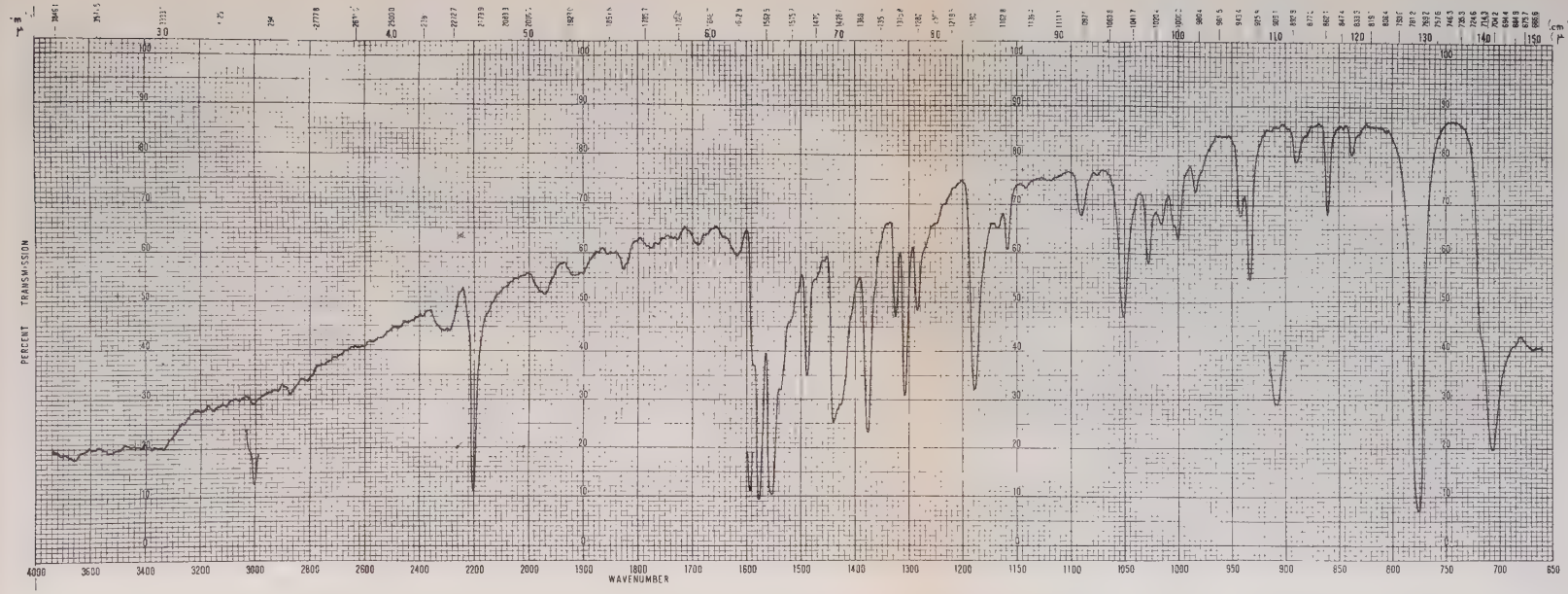
Verbindung XI



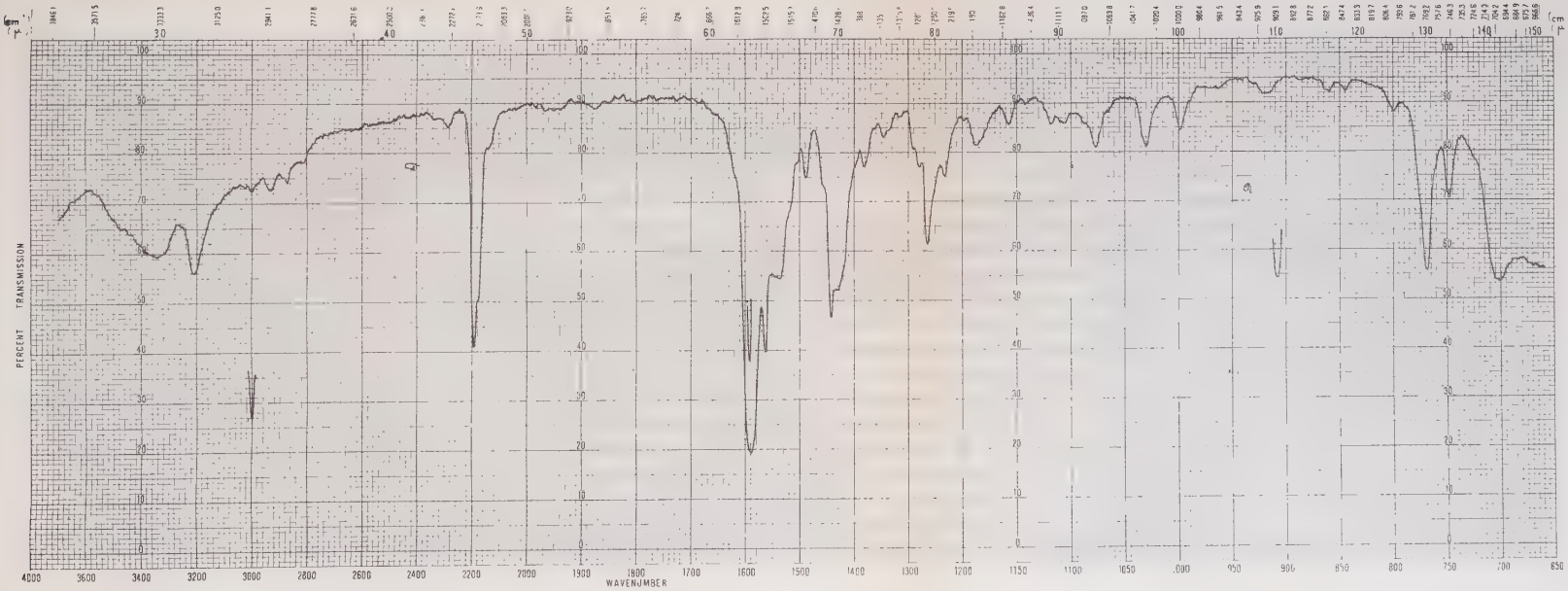
Verbindung XIII



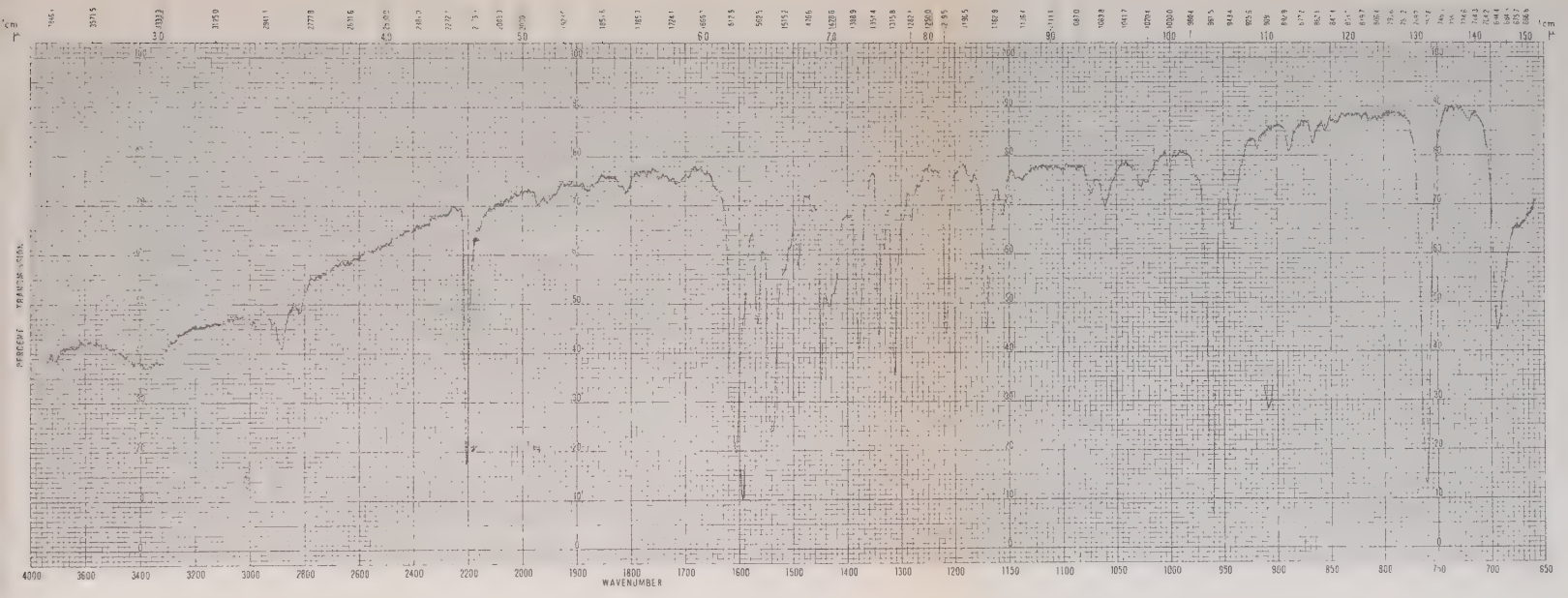
Verbindung XV



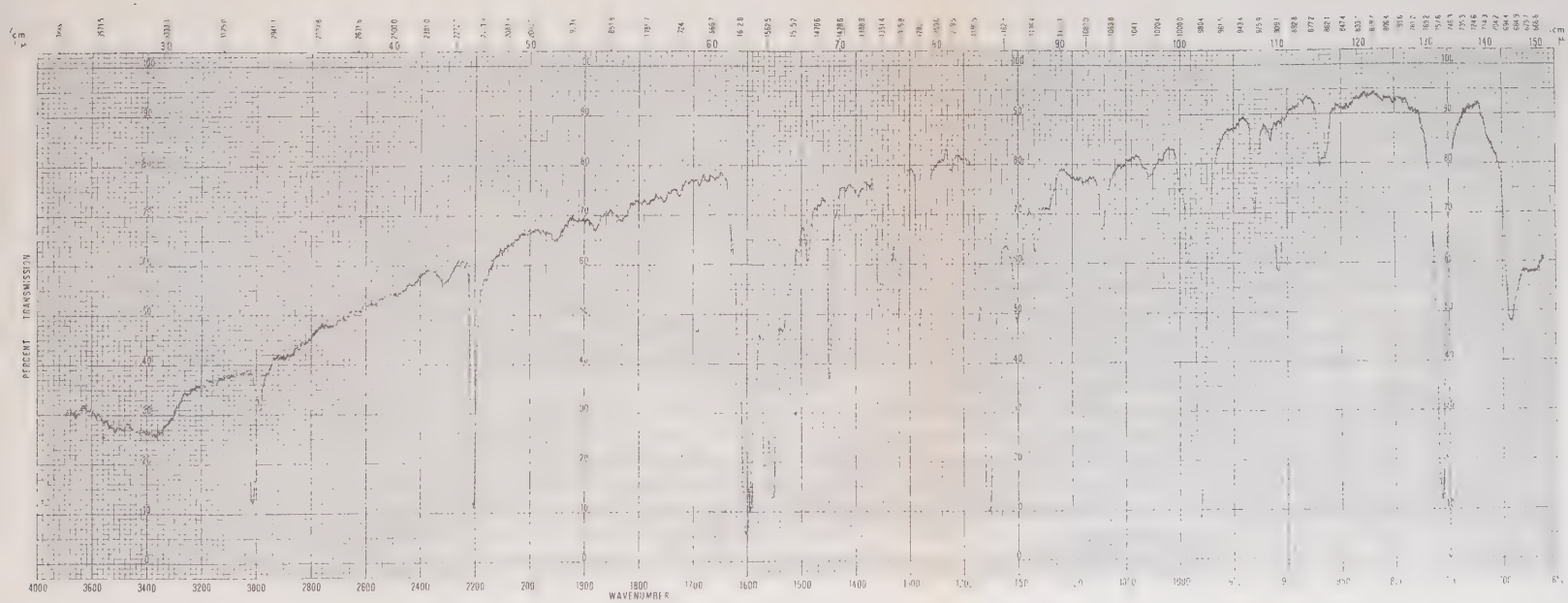
Verbindung XXIII



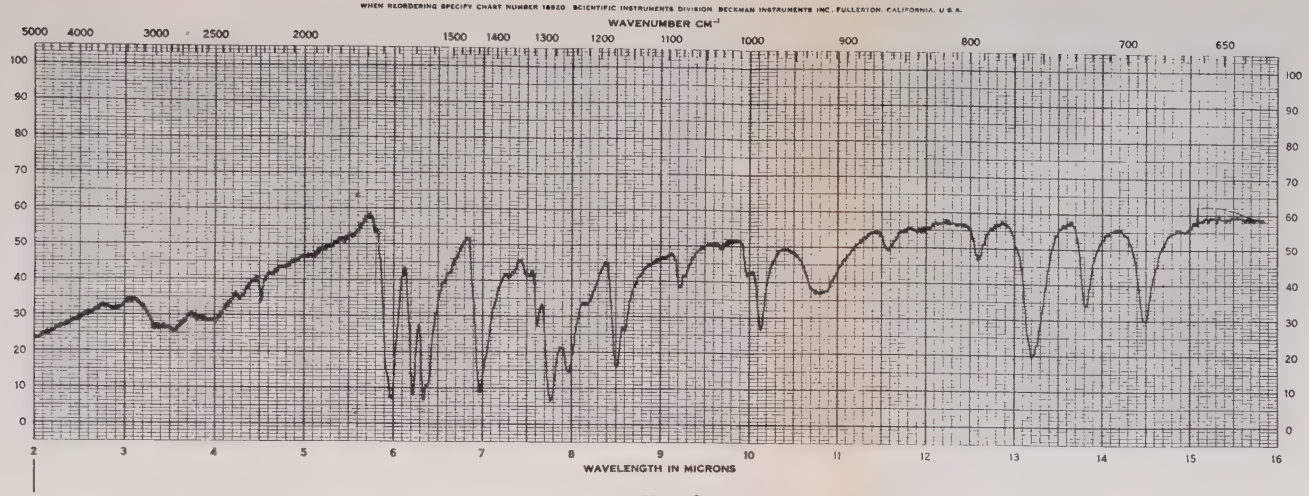
Verbindung XXV



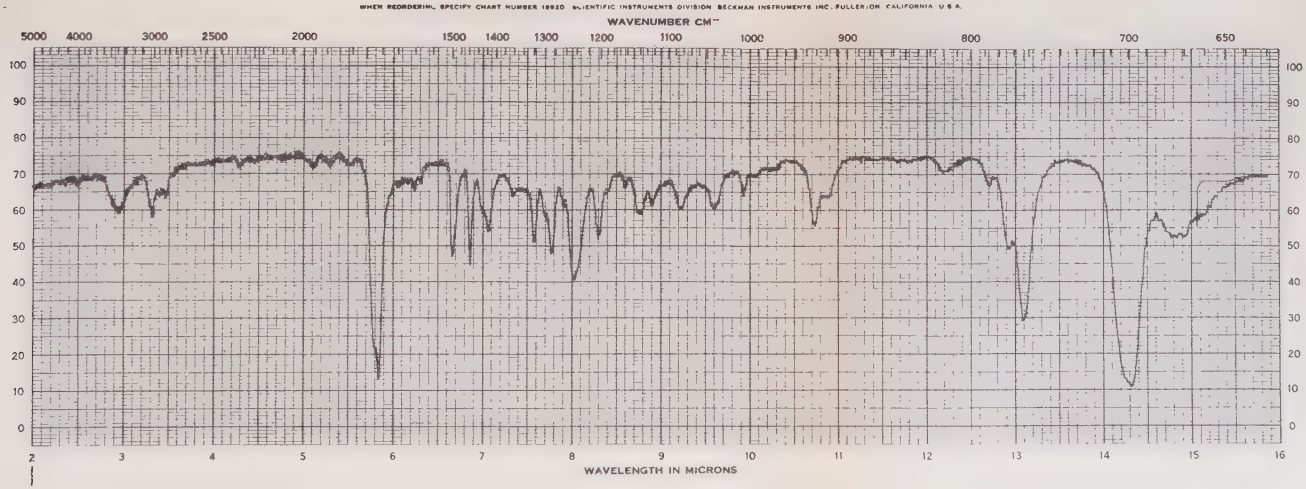
Verbindung XXXIV



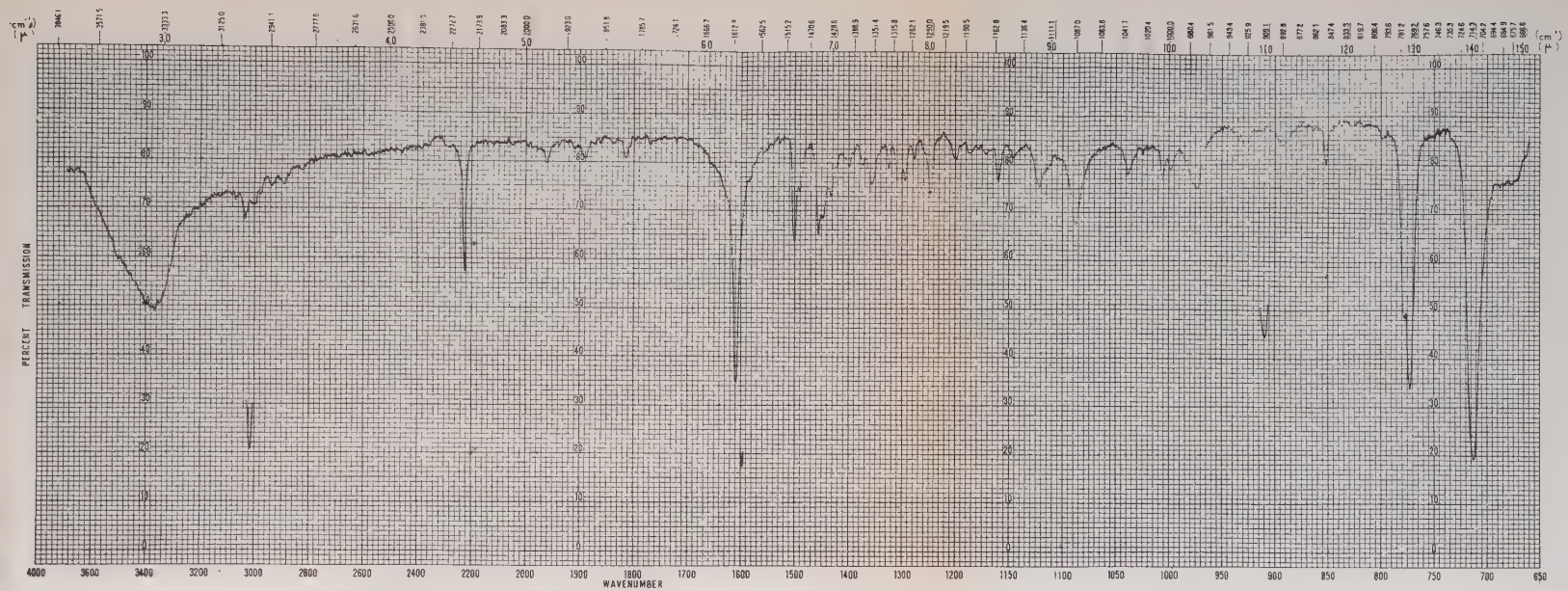
Verbindung XXX



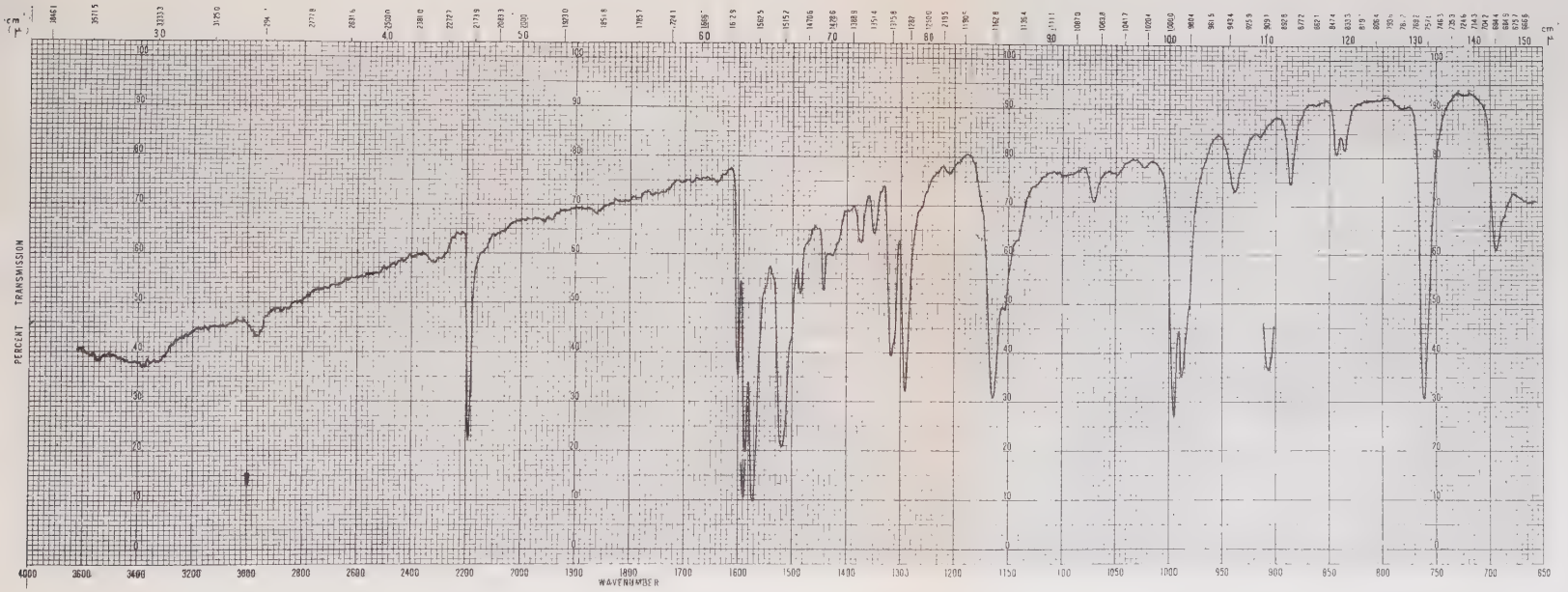
Verbindung XXXI



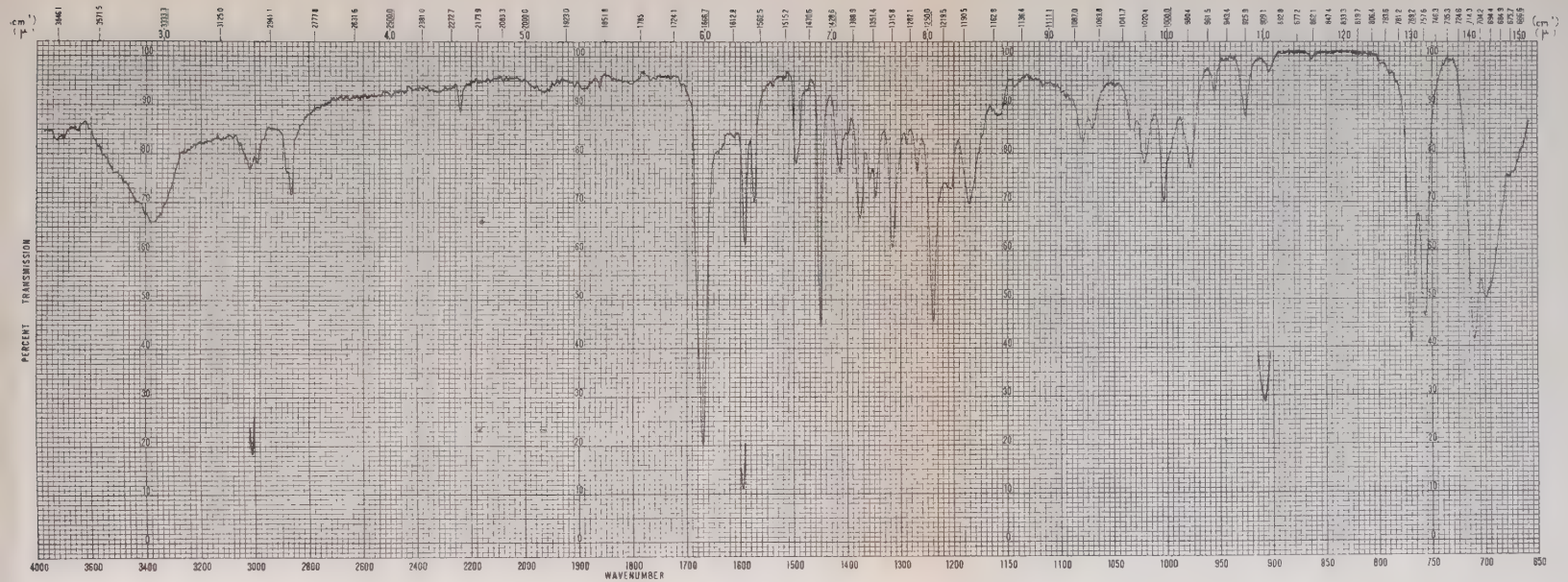
Verbindung XLII



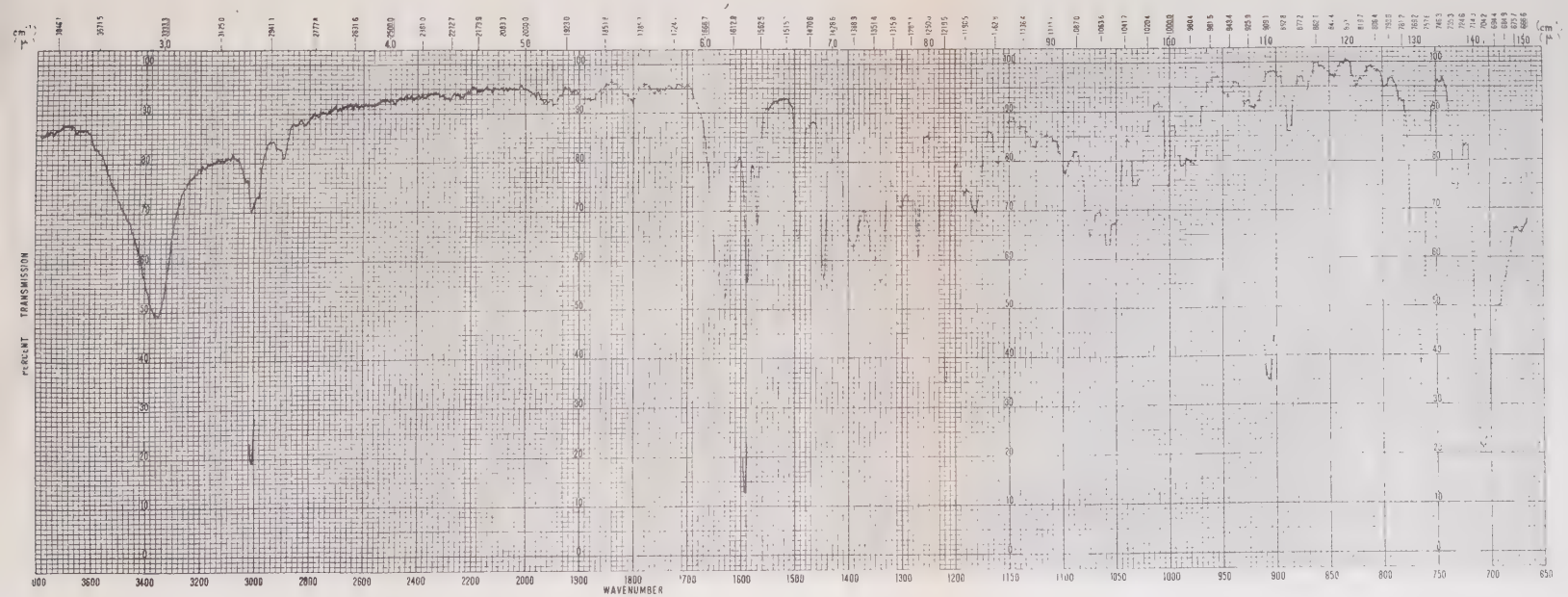
Verbindung XL



Verbindung XXXV



Verbindung XXXVII



Verbindung XXXVIII

B. Neue Nitrilverbindungen von Cyclopentadien und Hexachlorcyclopentadien

Nachdem im ersten Teile unserer Untersuchungen die Ausgangs- und zum Teil auch die Endprodukte 1.1-Dinitrile waren, also Stoffe, deren zwei Nitrilgruppen an ein und demselben Kohlenstoffatom gebunden waren, beschäftigten uns danach im wesentlichen 1.2-Dinitrilverbindungen. Es handelt sich hierbei um Addukte an Cyclopentadien und dessen Hexachlorderivat, Vertreter einer Klasse von Verbindungen, die am hiesigen Institute seit geraumer Zeit Gegenstand der mannigfaltigsten Arbeiten gewesen sind [2,25-28].

Es ist seit langem bekannt, dass infolge ihrer stark elektronenanziehenden Wirkung die Nitrilgruppe als Substituent an einer C=C-Doppelbindung deren Umsetzung mit einem nucleophilen Reaktionspartner, beispielsweise in der Diels-Alder-Reaktion, merklich erleichtert [15,16]. Betrachten wir die sechs einfachsten Cyanäthylene und deren Anlagerungsneigung an die drei in Tabelle III aufgeführten Dienkomponenten, so lässt sich beim Cyclopentadien und auch beim Anthracen eine steigende Tendenz vom Mono- zum Tetracyanoäthylen nicht leugnen:

Tabelle III

Additionsneigung von Äthylen-Nitrilen in der Diels-Alder-Synthese

Cyclopentadien	Ausb. 85% 21)	Ausb. 92% trans 94% cis 18)	exotherm 22)	exotherm 45)	quant. Ausb. stark exotherm 24)
Anthracen	10 Std. Autoklav Ausb. 46% 17)	30 Min. sieden Ausb. 64% 18)	Ausb. 77% 23)	schwach exotherm 45)	exotherm 24)
Hexachlorcyclopentadien	24 Std. 100° Ausb. 33% 29)	20 Std. 150° Ausb. 25%	-	-	-

Das Hexachlorcyclopentadien hingegen lässt sich offensichtlich nicht in dieses Schema einordnen. Es war bisher lediglich mit Acrylnitril [29] zur Umsetzung gebracht worden, doch unter energischen Bedingungen gelang uns jetzt auch die Herstellung eines Fumarnitril-Adduktes. Vom Vinylidencyanid jedoch, sowie vom Tri- und Tetracyanoäthylen, von denen namentlich das letztere als äusserst reaktives Dienophil bekannt geworden ist [16,24], sind entsprechende Addukte nicht dargestellt worden. Der Grund für dieses Verhalten des Hexachlorcyclopentadiens dürfte in dem negativierendem Einfluss seiner Chloratome zu suchen sein; möglicherweise spielt auch sterische Hinderung eine gewisse Rolle.

So überraschte es uns auch nicht sehr, dass die α,β-Doppelbindung der im ersten Teile der Arbeit beschriebenen Dinitrile nicht befähigt ist, Hexachlorcyclopentadien - und aus demselben Grunde auch Brom - anzulagern. Bemerkenswert ist jedoch, dass auch andere Diene, wie z.B. Cyclopentadien, mit den letzterwähnten Nitrilen keine Diels-Alder-Reaktion geben.

1. Additionsversuche mit Dicyan und Cyanwasserstoff

Es erschien uns in diesem Zusammenhang interessant, die Reaktionsbereitschaft von Cyclopentadien und Hexachlorcyclopentadien mit Dicyan und Blausäure zu prüfen. Man könnte hierbei erwarten, dass Dicyan als Pseudohalogen sowohl Additions- als auch Substitutionsreaktionen eingehen wird, während bei Blausäure lediglich eine Addition zu erwarten wäre. Wir arbeiteten im Einschlussrohr bei Temperaturen bis 200°, zum Teil unter Zusatz von geringen Mengen ferrum reduktum und bei starker UV-Einstrahlung.

Es zeigten sich folgende Ergebnisse:

a) Hexachlorcyclopentadien und flüssige Blausäure, die miteinander absolut unmischbar sind, hielten Temperaturen bis 170° stand, ohne zu reagieren, so dass die Ausgangsprodukte unverändert zurückgewonnen werden konnten. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur traten dann mehr und mehr schwarze Zersetzungsprodukte auf.

b) Mit Dicyan bildet C_5Cl_6 oberhalb 20° eine homogene Phase, die nach 100-stündigem Erhitzen auf 130° nur eine leichte Verfärbung zeigte und erst bei 180-200° stärkere Zersetzungserscheinungen erkennen liess. Auch ein Zusatz von Eisenspänen und starke UV-Einstranlung konnten die Einleitung einer Reaktion nicht bewirken.

c) Ein Gemisch von Cyclopentadien und Blausäure neigt stark zu Emulsionen, die schon oberhalb 100° sich zu zersetzen beginnen. In einem Falle wurde eine geringe Menge $CuCl+NH_4Cl$ zugesetzt und längere Zeit bei 80° mit einer starken UV-Lampe bestrahlt, ohne dass dadurch ein stickstoffhaltiges Produkt entstand.

d) Dicyan, das sich in Cyclopentadien bei Normaltemperatur gut löst und erst unterhalb -50° je nach Mischungsverhältnis mehr oder weniger stark auskristallisiert, lässt sich darin nur bis etwa 80° für mehrere Stunden ohne stärkere Zersetzung erwärmen. Hierbei bildete sich ein stark stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt, das jedoch sehr instabil ist und sich selbst unter Stickstoff und Kühlung bald zersetzt. Es gelang uns trotzdem, durch Reinigung der braunen Reaktionsmasse über eine Aluminiumoxydsäule und nachfolgende Destillation im Ölvakuum eine farblose Flüssigkeit vom Kp_4: 61-62° zu isolieren, die aufgrund ihres Stickstoffgehaltes zwei Nitrilgruppen aufgenommen haben muss. Wir vermuten, dass es sich um ein Additionsprodukt handelt; denn es konnte nicht festgestellt werden, dass nach der Reaktion neben überschüssigem Dicyan wesentliche Mengen an Cyanwasserstoff vorlagen.

Bedauerlicherweise ist die Substanz jedoch so empfindlich, dass sie bald zu einer braunen, kautschukartigen Masse polymerisiert. Der Versuch einer Diels-Alder-Reaktion durch Erwärmen mit Hexachlorcyclopentadien in absolutem Benzol führte infolge alsbaldiger Schwärzung nicht zum Ziele.

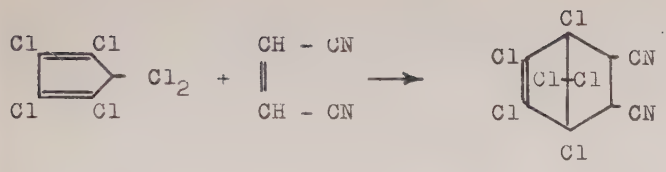
e) Das Dicyclopentadien, in dem Dicyan ebenfalls gut löslich ist, lieferte mit diesem nach mässigem Erwärmen ebenfalls einen, allerdings weniger stickstoffhaltigen Stoff, aus dem jedoch keine definierte Verbindung rein erhalten werden konnte.

f) Das System Blausäure-Dicyclopentadien schliesslich, zwei miteinander wenig mischbare Phasen, liess sich nicht zur Reaktion bringen und zersetzte sich ab 150°, wobei zuweilen als Folge von Verseifungserscheinungen kleine Mengen von Ammoniak auftraten.

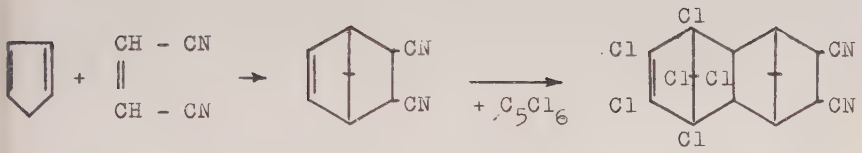
2. Fumarnitril als Dienophil

Wie eingangs erwähnt, ist von den Cyanverbindungen des Äthylens mit C_5Cl_6 bisher nur das Acrylnitril umgesetzt worden zum 2-Cyano-3.4.5.6.7.7-hexachlorbicyclo-[2.2.1]-hepten-5. Nach mehreren ergebnislosen Bemühungen, die entsprechende 1.2-Dicyanverbindungen zu synthetisieren, - Anlagerungsversuche in Lösung führten nicht zum Ziele, ein Erhitzen der Komponenten am Rückfluss war wegen der Sublimationsneigung des Nitrils nicht anwendbar - glückte es uns schliesslich durch 20-stündiges Erhitzen eines Gemisches von Fumarnitril mit Hexachlorcyclopentadien auf 150° im Bombenrohr, das trans-Dicyanhexachlornorbornen (XLIV) zu erhalten, farblose, gedrungene Kristalle vom Fp. 185-90°. Die analoge Umsetzung mit Maleinsäuredinitril lieferte nicht die zu erwartende cis-Verbindung. Das erhaltene Produkt hatte denselben Schmelzpunkt wie die trans-Verbindung und zeigte im Gemisch mit dieser keine Schmelzpunktsdepression. Es ist also offensichtlich, dass sich das empfindliche Maleinsäurenitril in der Hitze umgelagert hat.

Aus Cyclopentadien und Fumarnitril erhält man, wie aus Tabelle III ersichtlich, in guter Ausbeute das trans-2.3-Dicyanobicycloheptен [18] (XLV). An dieses konnten wir unter energischen Bedingungen ein Mol C_5Cl_6 addieren und kamen so zu XLVI, einem farblosen Kristallisat, bei 251° schmelzend.

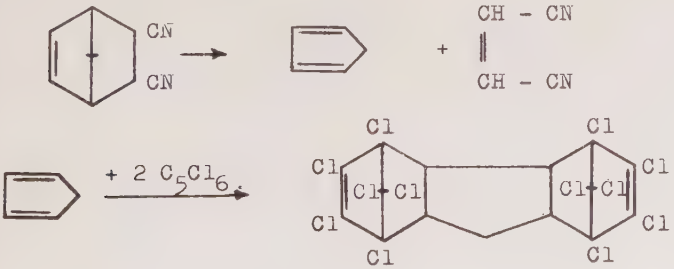


XLIV



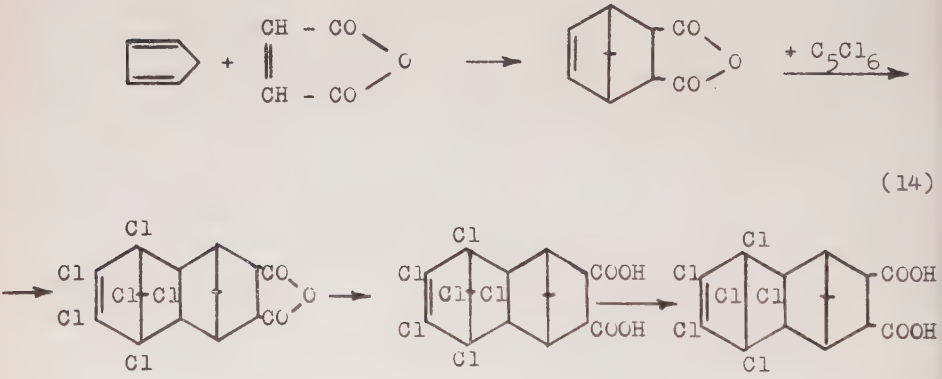
XLV XLVI

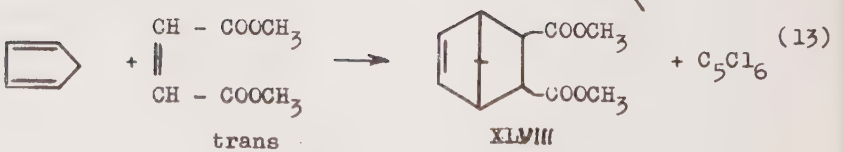
In geringer Menge entstand bei dieser Reaktion auch eine noch höher schmelzende, aber stickstofffreie Verbindung, Fp. 324° (Kofler). Wie wir an Hand der Analyse sowie Schmelz- und Mischschmelzpunktsbestimmungen feststellen konnten, handelt es sich hierbei um XLVII. Dieser hochschmelzende Stoff wurde nämlich an unserem Institut früher schon auf direkte Weise, durch Addition von zwei Molen C_5Cl_6 an Cyclopentadien, hergestellt. Die Bildungsweise der Substanz im vorliegenden Falle lässt sich wie folgt erklären: Durch Retrodienzerfall von XLV ist etwas Cyclopentadien entstanden, und dieses hat sich mit zwei Molen C_5Cl_6 erneut umgesetzt:



XLVII

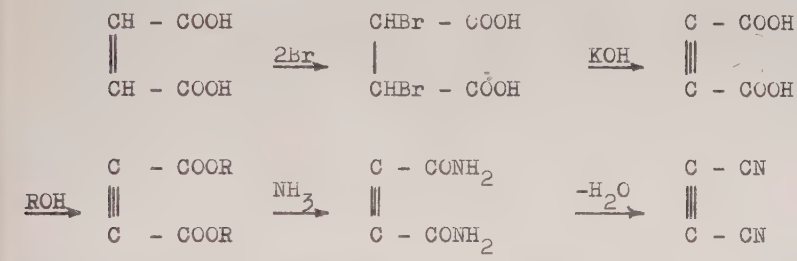
In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass bei der Synthese des Fumarnitrils als Zwischenprodukt auftretende Ester (Methyl- und Äthyl-) zur Umsetzung mit C_5Cl_6 noch höherer Reaktionstemperaturen bedürfen, während die Amide in keinem Falle eine Addition eingingen. Cyclopentadien hingegen bildet mit Fumarestern glatt und ohne äussere Erwärmung Norbornen-2.3-dicarbonsäurediester (XLVIII), der, wenn auch wesentlich schwerer, an Hexachlorcyclopentadien angelagert werden konnte (Weg 13). Die so entstandene Substanz XLIX wurde als identisch gefunden mit einer vor einiger Zeit in unserem Institut erhaltenen Verbindung [25] (Weg 14), deren nochmaliger Konstitutionsbeweis hiermit erbracht werden konnte.



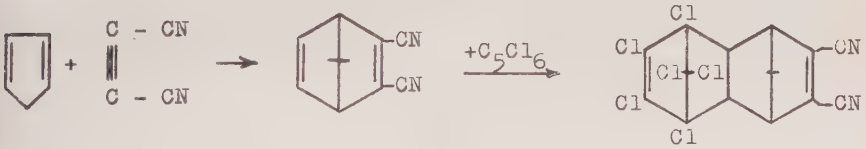


3. Dicyanoacetylen als Dienophil

Acetylendicarbonsäuredinitril, das wir über die folgenden Zwischenstufen gewannen [58-61]:



reagiert mit Cyclopentadien unter stürmischer Selbsterwärmung zu 2.3-Dicyanobicyclo[2.2.1]-heptadien-2.5 [18] (Formel L). Wir konnten auch dieses mit C_5Cl_6 im Einschlussrohr durch mehrstündiges Erhitzen auf 160° zur Umsetzung bringen und erhielten LI, ein farbloses, alkoholunlösliches Produkt, das bei 287° unter Zersetzung schmilzt:



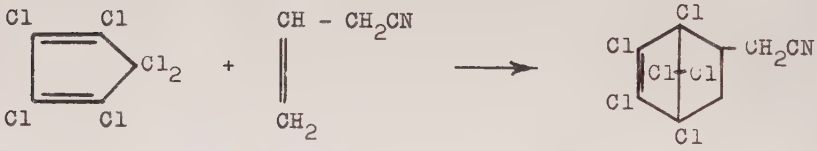
L LI

4. Allylcyanid als Dienophil

Untersuchungen über Additionsprodukte der Allylhalogenide mit Hexachlorcyclopentadien sind am hiesigen Institute schon mehrfach durchgeführt worden [26-28]. Die Reihe der 2-Halogenmethylhexachlornorbornene wurde nun noch durch das entsprechende Cyanmethylderivat ergänzt. Der Stoff ist bereits vor einiger Zeit in der Literatur kurz erwähnt worden [30], jedoch ohne nähere Angaben. Die Reaktion läuft, wie bei den Allylhalogeniden, erst bei Temperaturen oberhalb 130° mit genügender Geschwindigkeit.

LII ist ein farbloses Kristallisat vom Fp. 94-5° und lässt sich, wie seine Halogenanalogen, im Vakuum ohne nennenswerte Verluste destillieren.

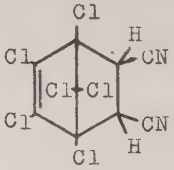
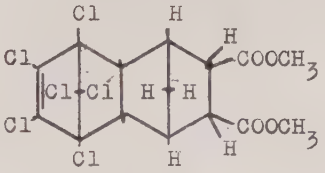
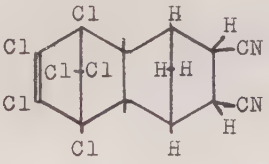
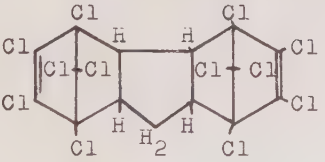
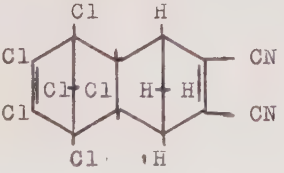
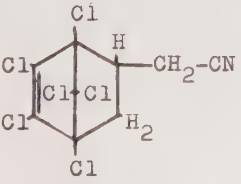
Hohe Ausbeuten zeigen, dass die Nitrilgruppe am Philodien einen günstigen Einfluss auf die Diels-Alder-Reaktion ausübt und somit das Additionsvermögen des Allylcyanids dem der Halogenide in keiner Weise nachsteht.



LII

Tabelle IV

Diels-Alder-Addukte mit Hexachlorcyclopentadien

	Verbindung	Strukturformel	Fp.
1	trans-2.3-Dicyan-1.4.5.6.7.7-hexachlorbicyclo-(2.2.1)-hepten(5) (XLIV)		185-90°
2	1.2.3.4-Tetrachlor-6.7-trans-dicarbmethoxy-1.4-dichlormethano-Δ^2-octalin (XLIX)		124-6°
3	1.2.3.4-Tetrachlor-6.7-trans-dicyan-1.4-dichlormethano-5.8-methano-Δ^2-octalin (XLVI)		251°
4	1.2.3.4.5.6.7.8-Octachlor-1.4.5.8-bis-(dichlormethano)-$\Delta^{2,6}$-octahydrofluoren (XLVII)		324-5°
5	1.2.3.4-Tetrachlor-5.7-dicyan-1.4-dichlormethano-5.8-methano-$\Delta^{2,6}$-hexa-hydronaphthalin (LI)		287°
6	3-Cyanmethyl-1.4.5.6.7.7-hexachlorbicyclo-(2.2.1)-hepten(5) (LII)		91-5° Kp_4: 161-3°

III. EXPERIMENTELLER TEIL

Versuch 1: Darstellung von Malonsäuredinitril

Cyanessigsäureäthylester [52]: 125g Chloressigsäure wurden in 180 ml Wasser gelöst und bei 50° mit 72g wasserfreier Soda neutralisiert. Hierzu wurde nach dem Abkühlen eine Lösung von 74g techn. NaCN in 185 ml Wasser von 55° gegeben, schnell durchmischt und mit Wasser gekühlt. Es erfolgte eine Temperatursteigerung, die nach Ansteigen über 95° durch zweimaligen Zusatz von je 50 ml kalten Wassers gemässigt wurde. Die Selbsterwärmung liess dann nach, worauf 5 Min. zum Sieden erhitzt und darauf 30 Min. unter fliessendem Wasser gekühlt wurde. Die bräunliche Lösung wurde dann filtriert und unter einem gut ziehenden Abzuge allmählich mit 150 ml Salzsäure (d=1,15) versetzt. Ein grosser Teil des Wassers wurde dann durch Erwärmen des Reaktionskolbens auf 60-70° im Wasserbade bei einem Vakuum von 20-30 mm Hg abgezogen. Als nichts mehr überging, wurde der Rückstand mit 120 ml Alkohol versetzt, vom ausgefallenen NaCl abfiltriert und letzteres mit 100 ml Alkohol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden unter vermindertem Druck bei 50-60° eingeengt und der Rest nach Zugabe von 150 ml abs. Alkohol und 2 ml konz. Schwefelsäure 3 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Nach der Entfernung des grössten Teiles des Alkohols und Wassers mittels Vakuumdestillation wurde der Kolbenrückstand zur vollständigen Veresterung nochmals mit 100 ml abs. Alkohol und 0,5 ml Schwefelsäure 2 Stdn. gekocht. Der Alkohol wurde dann im Vakuum abgezogen und die zugesetzte Schwefelsäure mit Sodalösung neutralisiert. Die obere, aus Ester bestehende Schicht wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Benzol extrahiert, der Extrakt mit dem Ester vereinigt und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnte durch Vakuumdestillation der Ester rein erhalten werden.

Kp_{20}: 109-12° Ausbeute: 109g = 79%

Cyanacetamid [53]: 100g des Esters wurden in 75 ml konz. wässrigem Ammoniak (d=0,9) gegossen und in einer Weithalsflasche bis zur Klärung geschüttelt. Dabei trat Temperaturerhöhung ein. Nach einstündigem Stehen in Eis/Kochsalz hatte sich der Flascheninhalt verfestigt. Nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft blieben 64,5g = 90% Cyanacetamid als weisses Produkt. Fp: 115-8°

Malonitril [54]: In einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden 60g trockenes Cyanacetamid, 45g Kochsalz und 240 ml 1.2.-Dichloräthan gegeben und nach 15-minütigem, kräftigem Rühren 40 ml Phosphoroxychlorid zulaufen gelassen. Die Mischung wurde dann auf dem Ölbade bei einer Aussentemperatur von 120-30° unter ständigem Turbinieren gekocht. Nach etwa einer Stunde begannen die festen Bestandteile mehr und mehr zusammenzubacken, so dass ein Rühren stark erschwert wurde und somit eingestellt werden musste. Der Kolbeninhalt wurde dann noch 7 Stdn. weitererhitzt und danach die Flüssigkeit von dem rotbraunen, glasharten Festkörper abdekantiert. Der letztere liess sich nur schwer mit Äthylenchlorid auswaschen. Die Waschflüssigkeit wurde mit der dekantierten Reaktionslösung vereinigt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch Filtration von nachgefallenem Salz befreit. Die anschliessende Vakuumdestillation lieferte dann das - mit geringen Spuren Phosphoroxychlorid verunreinigt - Malonsäuredinitril. Bei dieser Operation musste durch vorsichtiges Anheizen des Vorstosses und Verwendung von vorgewärmtem Kühlwasser Sorge getragen werden, dass die Kristallisation des Nitrils nicht schon in der Apparatur erfolgte.

Kp_{14}: 107-8° Fp: 32° Ausbeute: 22g = 66%

Versuch 2: Umsetzung von Malonitril mit Aceton

a) 19,8g (0,3 Mole) Dicyanomethan wurden in 50 ml Aceton gelöst. Beim Zugeben von 3 Tropfen Piperidin färbte sich die Flüssigkeit tiefgelb und erwärmte sich derart, dass sie zu sieden begann und unter fliessendem Wasser gekühlt werden musste.

Nach 20 Min. war die Reaktion beendet. Danach wurde noch 45 Min. am Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen das überschüssige Aceton unter vermindertem Druck weitgehend abgezogen. Der Rückstand wurde zur Entfernung des basischen Katalysators in Benzol aufgenommen und mit stark verdünnter wässriger Salzsäure in 3 Portionen gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels konnte durch Vakuumdestillation ein farbloses Öl (I) gewonnen werden, nach Redestillation 17g.

Kp_{14}: 98-101° n_D^{20}: 1,4583

Im Destillationsrückstand fanden sich 1,2g gelbes amorphes Produkt (Polymeres) vom Fp. über 300°.

b) 15g Malonitril wurden in 50 ml Aceton aufgelöst und mit 3 Tropfen Piperidin versetzt. Die Lösung färbte sich sofort gelb und erwärmte sich beträchtlich. Es wurde einige Min. unter fliessendem Wasser gekühlt und dann noch 30 Min. am Rückfluss gekocht. Dieser Ansatz wurde erst nach 24 Stdn. weiterverarbeitet, d.h. in Benzol mit verdünnter Salzsäure neutralgewaschen und destilliert. Die Vakuumdestillation lieferte hier zuerst 14g farbloses Öl (I), n_D^{20}: 1,4583. Der Rest, etwa 50% des ursprünglichen Destillationsgutes, liess sich nicht mehr übertreiben. Er konnte jedoch durch dreimalige Extraktion mit je 10 ml Aceton wiederum in zwei Stoffe getrennt werden: Eine in Aceton lösliche Komponente liess sich durch Anfällen mit einigen Tropfen Wasser zur Kristallisation bringen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol wurden 3g V als farblose Kristalle, Fp. 176-8°, erhalten.

Die in Aceton unlösliche Komponente bestand aus 1,8g des gelben, amorphen Polymerisats, Fp. über 300°, Bräunung ab 290°.

I $C_6H_6N_2$ (106,13)
Ber.: N 26,4
Gef.: N 26,4 M 94

V $C_{12}H_{12}N_4$ (212,26)
Ber.: N 26,4
Gef.: N 26,1 M 188

Die Molekulargewichte wurden, wie auch alle übrigen in dieser Arbeit, kryoskopisch in Phenol bestimmt (s. Tabelle V).

Aus 9g I konnten nach einjährigem Stehen 1,2g V isoliert werden.

Zur Prüfung auf die Bromadditionsfähigkeit wurde je 0,3g der flüssigen sowie der festen Verbindung in 5 ml Eisessig gelöst und 0,5 ml 2%ige Bromlösung in Eisessig zugegeben. Während die Lösung des festen Stoffes das Brom momentan entfärbte, liess sich bei I selbst nach 6-stündiger starker UV-Einstrahlung und 4-tägigem Stehen keine Veränderung feststellen.

Versuch 3: 4.6-Dimethylpyridon-3-carbonitril (XI)

a) Aus Cyanessigester, Acetylaceton und Ammoniak: In einem 100ml Rundkölbchen wurden 5,65g (0,05 Mole) Cyanessigester und 5g (0,05 Mole) Acetylaceton in 60 ml abs. Methanol aufgelöst. Der Kolben wurde dann mit einem Einleitungsrohr versehen und unter Wasserkühlung ein mässiger Strom trockenen Ammoniaks eingeleitet. Nach zwei Min. wurde das Kühlwasser durch eine Eis/Kochsalz-Mischung ersetzt und das Einleiten bis zur Sättigung fortgesetzt. Es fielen gegen Ende der Reaktion grössere Mengen weisser, glänzender Nadeln aus, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol und Aceton einen Fp. von 293-5° hatten.

Ausbeute: 4,5g = 61%.

b) Aus Acetylaceton und Malonsäuredinitril

10g Acetylaceton (0,1 Mol) und 6,6g (0,1 Mol) Malonitril wurden in 50 ml Benzol aufgenommen und die Lösung mit 6 Tropfen Piperidin versetzt. Es setzte sofort lebhafte Selbsterwärmung ein, wobei die Lösung eine tiefrote Färbung annahm. Es musste deshalb in Eiswasser gekühlt werden. Nach Beendigung der Umsetzung hatte sich ein orangefarbenes Kristallisat abgesetzt, das abfiltriert und neutralgewaschen wurde. Die Rekristallisation aus Methanol brachte ein hellgelbes Produkt, das aus einer grossen Menge heissen Wassers schliesslich farblos erhalten werden konnte.

Fp.: 293-6° Ausbeute: 8,2g = 55,5% XI

In seinen physikalischen Eigenschaften, wie Kristallform, Löslichkeiten, Schmelzverhalten etc. unterscheidet sich der Stoff nicht von dem unter a) dargestellten. Beide Substanzen lösen sich in verd. Alkalien, um beim Ansäuern wieder kristallin auszufallen. Beim Erhitzen auf 200° tritt eine Kristallumwandlung ein; die bis zu dieser Temperatur beständigen Nadeln zerspringen und bilden dann kleine, gedrungene Kristalle.

Beim Schmelzen eines Gemisches beider Substanzen ergibt sich keine Depression (Misch-Fp.: 292-5°).

XI $C_8H_8N_2O$ (148,16) Ber.: C 65,0 H 5,35
Gef.: C 65,1 H 5,7 M 139

0,3g XI wurden in 5 ml Eisessig gelöst und 0,5 ml 2%ige Bromlösung zugegeben. Es trat keine Entfärbung ein, auch nach mehrtätigem Stehen und UV-Einstrahlung nicht.

Versuch 4: Reaktion von Acetonylaceton mit Malonitril

11,4g (0,1 Mol) Acetonylaceton und 13,2g (0,2 Mole) Dicyanomethan wurden in 70 ml Benzol aufgenommen und unter Kühlung mit 10 Tropfen Piperidin versetzt. Es trat sofort eine merkliche Erwärmung der Lösung ein, und ausserdem Rotfärbung. Nach wenigen Min. begann sich ein rötliches Material abzuscheiden. Nach einstündigem Stehen wurde noch 10 Min. am Rückfluss erwärmt, das Reaktionsgemisch dann 10 Stdn. in Eiswasser gekühlt und abfiltriert. Es resultierte ein gelborange gefärbtes Produkt, das neutralgewaschen und durch Rekristallisation aus Pyridin, Dimethylformamid und Eisessig gereinigt wurde. Die Substanz (XIII) ist in allen übrigen, gebrauchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Fp.: 295-7° (Zers.) (Bräunung ab 280°)

XIII $C_{12}H_{10}N_4$ (210,23)
Ber.: C 68,55 H 4,79 N 26,65
Gef.: C 68,8 H 4,9 N 25,8 M 186

Einige Kristalle XIII wurden in Pyridin gelöst und auf einen mit konz. Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan aufgetragen. Es trat nach etwa 20 Sekunden eine orangerote Farbe auf, die sich bald in ein dunkles Rot verwandelte.

0,4g XIII, in 5 ml Eisessig gelöst, wurden mit 0,5 ml 2%iger Bromlösung versetzt, und 6 Stdn. mit UV-Licht bestraht. Es konnte, auch nach dreitägigem Stehen, keine Aufhellung der Bromfärbung festgestellt werden.

Versuch 5: Benzalmalonsäuredinitril (XV)

Zu einer Lösung von 13,2g (0,2 Mole) Malodinitril und 21,2g (0,2 Mole) destilliertem Benzaldehyd in 100 ml Benzol wurden 0,5 ml Piperidin gegeben. Die Reaktion kam unter leichter Gelbfärbung in Gang, was sich auch durch Selbsterwärmung bemerkbar machte. Es wurde noch eine Std. am Rückfluss gekocht, und darauf erkalten gelassen, wobei sich lange farblose Kristallnadeln ausschieden. Letztere wurden durch Zugabe von weiteren 100 ml Benzol gelöst, durch dreimaliges Schütteln mit je 30 ml stark verdünnter wässriger Salzsäure neutralgewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und gekühlt. Hierbei schied sich der Hauptteil des entstandenen XV aus. Zwei weitere Kristallfraktionen fielen durch Eindampfen der Mutterlauge und erneutes Kühlen an. Das Produkt wurde dreimal aus Methanol umkristallisiert und schmolz danach bei 86-8°.

Ausbeute: 28,5g = 87,5%

XV $C_{10}H_6N_2$ (154,17)

Ber.: C 77,9 H 3,95
Gef.: C 77,8 H 4,0 M 139

Alle Arbeiten mit XV mussten mit Schutzmaske ausgeführt werden, da die Substanz und auch die Dämpfe seiner Lösungen einen starken Reiz, besonders auf die Nasenschleimhäute, ausüben.

0,3g XV wurden in 5 ml Eisessig aufgelöst und mit 0,5 ml 2%iger Bromlösung in Eisessig versetzt. Es trat, auch nach UV-Einstrahlung und längerem Stehen, keine Entfärbung ein.

Versuch 6: Syntheseversuch von XV über Benzalcyanessigester

11,3g (0,1 Mol) Cyanessigsäureäthylester und 10,6g (0,1 Mol) destilliertes Benzaldehyd wurden in einer kleinen Weithalsflasche mit 10 ml abs. Methanol verdünnt und gut verschlossen 10 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es schieden sich nach und nach farblose, quadratische Blättchen ab, bis sich das Material schliesslich kristallin verfestigt hatte. Es wurde scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Methanol (80%ig) gewaschen.

Farblose Kristalle, Fp.: 51°, Ausbeute: 5,5g (= 27%)

Das angefallene Produkt wurde in einem kleinen Spitzkolbchen mit 20 ml absolutem Methanol in Lösung gebracht und dann zuerst unter Wasserkühlung, nach 5 min. unter starker Kühlung in Eis/Kochsalz ein gelinder Strom trockenen Ammoniaks eingeleitet. Die Lösung nahm dabei eine orangerote Färbung an; es liess sich daraus jedoch kein Benzalmalonitril isolieren.

Versuch 8: Reaktionen von Acetophenon mit Malonitril

a) 13,2g Dicyanomethan (0,2 Mole) und 24g (0,2 Mole) Acetophenon wurden in 50 ml Benzol aufgelöst und nach Zugabe von 10 Tropfen Piperidin eine Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Lösung, die allmählich eine gelbe Farbe annahm, wurde darauf noch 20 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich 3g einer hellbraunen Kristallmasse aus, die abgesaugt wurden. Die Mutterlauge wurde am Vakuum auf 2/3 ihres Volumens eingedampft und für 24 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Es konnten daraufhin 9g farbloses Produkt erhalten werden. Durch wiederholtes Einengen der Mutterlauge liessen sich weitere 4g isolieren. Die vereinigten Kristallfraktionen wurden aus Methanol umkristallisiert und völlig farblos erhalten.

Fp.: 94-6° Ausbeute: 16g = 45% XXIII

XXIII $C_{11}H_8N_2$ (168,19)

Ber.:	C 78,65	H 4,79	N 16,65	
Gef.:	C 78,2	H 4,8	N 16,8	M 156

Eine Probe XXIII (0,4g) wurde in 5 ml Eisessig gelöst und 0,5 ml 2%iger Bromlösung in Eisessig zugegeben. Die Bromfarbe änderte sich auch nach längerem Stehen und 6-stündiger UV-Einstrahlung nicht.

b) 13,2g (0,2 Mole) Malodinitril und 24g (0,2 Mole) Acetophenon wurden in 50 ml Methanol aufgenommen und 0,5 ml einer ammoniakalischen Ammonacetatlösung zugesetzt. Es wurde 20 Min. am Rückfluss gekocht und die entstandene orangerote Lösung dann in Wasser eingegossen, das ausfallende gelbbraune Material in Benzol aufgenommen und neutralgewaschen. Die Benzolphase schied darauf 26g eines festen, gelben Produktes aus, das nach dem Absaugen und Trocknen bei 200° schmolz. Beim Einengen der Mutterlauge konnten weitere 4g der Substanz gewonnen werden. Die erhaltenen Fraktionen wurden mit wenig kaltem Methanol gewaschen, mehrmals aus Isopropanol und Aceton umkristallisiert und ergaben dann ein lichtgelbes Kristallisat.

Feine Nadeln, Fp.: 207-10° Ausbeute: 13,2g = 41%

XXIV $C_{22}H_{16}N_4$ (336,38)

Ber.:	C 78,65	H 4,79	N 16,65		
Gef.:	C 78,5	H 5,3	N 16,3	M	286

0,5g XXIV wurden in 5 ml Eisessig gelöst und mit 0,5 ml 2%iger Bromlösung in Eisessig versetzt. Die orangefarbene Lösung hellte sich auch nach längerer Einwirkung nicht auf.

Versuch 7: 1.1-Dicyano-2.2-diphenyläthylen (XX)

a) 54,6 g (0,3 Mole) Benzophenon und 19,8g (0,3 Mole) Malonitril wurden in einen Rundkolben mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr gegeben und auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen. Zu der Schmelze wurden sodann 5 Tropfen Piperidin gegeben und noch eine Std. auf 100° erwärmt. Beim Erkalten kristallisierte die Masse durch und wurde in 60 ml Methanol in der Hitze aufgenommen. Es kristallisierten daraus grosse schuppige Kristalle von Benzophenon.

Die gesamte Lösung wurde daraufhin mit 0,5 ml Eisessig, 0,5 ml wässrigem Ammoniak sowie 5 Tropfen konz. Natriummethylatlösung versetzt und erneut zwei Stdn. am Rückfluss erhitzt. Das nach dem Abkühlen und Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Material konnte durch Kristallisation und Vakuumdestillation in die Ausgangsprodukte getrennt werden.

Benzophenon Kp_{14}: 163-4° Malonitril Kp_{14}: 107-8°

b) 36,5g (0,2 Mole) Benzophenon und 13,2g (0,2 Mole) Malonitril wurden in 120 ml abs. Methanol gelöst und in eine 200-ml-Waschflasche gefüllt. Dann wurde für 90 Min. ein mässiger Strom getrockneten Ammoniaks durchgeleitet. Da sich die Lösung unter leichter Rotfärbung erwärmte, musste sie durch Kühlung mit Wasser auf Zimmertemperatur gehalten werden. Die letzten 15 Min. wurde mit Eis gekühlt, um eine höhere Sättigung zu erzielen. Das Gefäss stand danach drei Tage im Kühlschrank, wobei sich ein Bodensatz von gelben Kristallen abschied, der nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser farblos erhalten werden konnte. Durch Einengen der Mutterlauge konnte nur noch eine geringe Menge des Produktes isoliert werden.

Fp.: 137-9° (Lit.-Fp.: 136°) ; Ausbeute: 10,5g = 22,8%

XX $C_{16}H_{10}N_2$ (230,26)

Ber.:	C 83,45	H 4,38	N 12,17	
Gef.:	C 83,4	H 4,5	N 12,15	M 204

0,6g XX in 5 ml Eisessig entfärbten 0,5 ml 2%ige Bromlösung in Eisessig nach 72-stündigem Stehen und 6-stündiger UV-Bestrahlung nicht.

Versuch 9: α-Phenylnicotinsäurenitril

a) 13,2g (0,1 Mol) frisch destillierter Zimtaldehyd und 6,6g (0,1 Mol) Dicyanomethan wurden in 70 ml Benzol aufgenommen und mit 5 Tropfen Piperidin versetzt. Es erfolgte Orangefärbung der Lösung und leichte Selbsterwärmung, die durch Wasserkühlung gemässigt wurde. Nach 10 Min. setzte Kristallisation eines gelben Produktes ein. Aus Alkohol umkristallisiert, liessen sich gelbe Kristalle erhalten.

Fp: 129-30° Ausbeute: 4g = 22,2%

b) In einem 100-ml-Rundkolben wurden 13,2g (0,1 Mol) frisch destillierter Zimtaldehyd mit 6,6g (0,1 Mol) Malonitril in 60 ml Alkohol aufgelöst. Dazu wurden drei Tropfen ammoniakalische Ammonacetatlösung gegeben, die mit brauner Farbe in die Lösung einfielen. Unter Selbsterwärmung setzte darauf sofort das Ausfallen eines gelben, kristallinen Materials ein, und nach einigen Minuten war der Kolbeninhalt völlig durchkristallisiert und verfestigt. Die Masse wurde nach kurzem Kühlen scharf abgesaugt und aus Isopropanol umkristallisiert. Aus der Mutterlauge liess sich durch Einengen noch eine weitere Fraktion des Produktes gewinnen.

Fp.: 128-30° Ausbeute: 12,3g XXX = 68,5%

XXX $C_{12}H_8N_2$ (180,20)

Ber.:	80,0	H 4,48	N 15,5		
Gef.:	80,2	H 5,0	N 15,1	M	168

0,3g XXX, in 5 ml Eisessig gelöst, und mit 0,5 ml 2%iger Bromlösung in Eisessig versetzt, zeigte nach 1 Std. noch keine Entfärbung.

Versuch 10: Additionsversuch von XXX an Hexachlorcyclopentadien

13,5g (0,05 Mole) Hexachlorcyclopentadien und 9g (0,05 Mole) XXX wurden im Einschlussrohr 6 Stdn. auf 130° erhitzt. Da das Gemisch danach ein unverändertes Aussehen hatte, wurde das Rohr nochmals 6 Stdn. auf 145° erhitzt. Der Rohrinhalt hatte sich daraufhin verfestigt und dunkelgrau gefärbt. Die pulvrige Masse wurde zerkleinert und zweimal mit kaltem Methanol ausgezogen, aus dem nach dem Eindampfen der Lösung etwa 10g C_5Cl_6 zurückgewonnen werden konnten. Das feste Reaktionsprodukt (XXX) erwies sich nach Rekristallisation aus heissem Isopropanol als das Ausgangsprodukt (Fp.: 129°) .

Versuch 11: Hydrochloridbildung aus XXX

200 mg XXX wurden in einem Spitzkölbchen mit 40 ml abs. Äther in Lösung gebracht und darauf ein mässiger Strom trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet, zuerst bei Raumtemperatur, nach 5 Min. unter Kühlung mit Eis/Kochsalz. Die Lösung färbte sich

langsam gelb bis orange, und nach 30 Min. setzte das Ausfallen eines orangeroten, festen Materials ein. Nach einer Stunde war die Abscheidung beendet, und das ziegelrote Produkt wurde abgesaugt. Die Substanz gab in Methanol orangerote Lösungen, die sich bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen schnell entfärbten. Auch das trockene Produkt ging an der Luft innerhalb 10 Min. unter HCl-Entwicklung in gelbes, bei 129° schmelzendes Ausgangsprodukt (XXX) über.

Ausbeute: 150 mg.

Versuch 12: Verseifung von XXX zur Carbonsäure XXXI

0,8g XXX wurden mit 15 ml rauchender Salzsäure in ein Bombenrohr eingeschmolzen und dieses zwei Stdn. bei 80°, eine Std. bei 100° und dann noch 10 Stdn. bei 90° gehalten. Das Rohr wurde darauf unter Eis/Kochsalz-Kühlung geöffnet und der dunkelbraune, breiige Inhalt mit Bicarbonat neutralisiert und dreimal mit je 50 ml gesättigter Bicarbonatlösung gewaschen. Die vereinigten Extraktionslösungen schieden beim Ansäuern mit verd. Salz- oder Schwefelsäure einen gelblichen, festen Stoff ab, der sich in Methanol löste und sich durch tropfenweisen Zusatz von verd. HCl wieder in feinen Nadeln ausschied. Die Substanz wurde nochmals aus 200 ml Toluol umkristallisiert.

Fp.: 212-4° Ausbeute: 0,5g = 56%

XXXI $C_{12}H_9NO_2$ (199,20)

Ber.: N 7,05

Gef.: N 6,85

Versuch 13: Darstellung von Benzalaceton [47]

In eine 250-ml-Weithalsflasche wurden 50g frisch destillierter Benzaldehyd, 50 ml Wasser und 75 ml Aceton eingefüllt und mit 50ml 10%iger Natronlauge versetzt. Es wurden 20 Min. geschüttelt und das Gemisch darauf drei Tage unter gelegentlichem Schütteln bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es hatte sich danach ein gelbliches Öl abgeschieden. Nach Zusatz eines leichten Überschusses an Eisessig wurde das Gemisch in einen Kolben umgefüllt, überschüssiges Aceton, Wasser und Essigsäure ab-

destilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Das Benzalaceton ging als farbloses Öl über und erstarrte in der Vorlage.

Kp_{14}: 134-6° Ausbeute: 32g = 46%

Versuch 14: Umsetzung von Benzalaceton mit Malonitril

7,3g (0,05 Mole) Benzalaceton und 3,3g (0,05 Mole) Dicyanomethan wurden in 60 ml Äthanol gelöst und mit 15 Tropfen ammoniakalischer Ammonacetatlösung versetzt. Beim Stehen setzte allmählich Erwärmung ein, wobei sich die zuerst farblose Lösung orangebraun färbte. Nach 20-minütigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde 48 Stdn. im Kühlschrank stehen gelassen. Es hatte sich danach eine feste, gelbe Masse abgeschieden, die auf dem Tonteller abgepresst und zweimal aus je 150 ml Methanol umkristallisiert wurde.

Fp : 130-2° Ausbeute: 6,5g = 67% XXXIV

XXXIV $C_{13}H_{10}N_2$ (194,2)

Ber.:	C 80,4	H 5,2	N 14,4		
Gef.:	C 80,4	H 5,3	N 14,0	M	174

0,5 ml 2%ige Bromlösung in Eisessig wurden zu 0,3 g XXXIV, ebenfalls in Eisessig, gegeben. Es konnte auch nach längerem Stehen keine Entfärbung festgestellt werden.

Versuch 15: Darstellung von Cinnamalaceton [38]

In einer 5 l - Weithalsflasche wurde ein Gemisch von 100 g reinem Aceton, 40 g frisch destilliertem Zimtaldehyd, 40 ml 10%iger wässriger Natronlauge und 3,6 l Wasser 10 Min. lang gut durchgeschüttelt. Die Flasche mit der milchigen Emulsion wurde dann unter gelegentlichem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis kein Geruch nach Zimtaldehyd mehr wahrgenommen werden konnte. Dies war nach 6 Tagen der Fall. Die Lösung hatte sich geklärt und enthielt, an der Oberfläche schwimmend, eine Schicht gelbes, voluminöses Kristallisat. Aus Methanol/Wasser umkristallisiert, konnten gelbe Nädelchen erhalten werden.

Fp.: 68° Ausbeute: 30g

Versuch 16: 4-Phenylvinyl-6-methylnicotinsäurenitril (XXXV)

Eine Lösung von 8,5g (0,05 Mole) Cinnamalaceton und 3,3 g (0,05 Mole) Malonsäuredinitril wurden mit 6 Tropfen wässrigen Ammoniaks versetzt, worauf leichte Selbsterwärmung und baldige Ausscheidung eines gelben, feinen Kristallisates erfolgte. Nach drei Stdn. wurde abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Fp.: 147-8° Ausbeute: 5,6 g = 51,5 %

XXXV $C_{15}H_{12}N_2$ (220,26)

Ber.:	C 81,79	H 5,5	N 12,7		
Gef.:	C 81,7	H 5,7	N 12,7	„	185

Versuch 17: Verseifungsversuche bei XXXIV und xXXV

a) 1,5g XXXV wurden mit 6 ml rauchender Salzsäure im Einschlussrohr für drei Stdn. auf 150° erhitzt. Es setzte Bräunung des geschmolzenen Nitrils ein. Nach dem Öffnen des Rohres in Eis/Kochsalz wurde der feste Rückstand mit gesättigter Bicarbonatlösung ausgewaschen und darauf unter Verwendung von Aktivkohle aus Isopropanol gereinigt. Es wurde XXXV zurückgewonnen, und die Bicarbonatauszüge lieferten kein Produkt.

b) Um den heterogenen Ablauf des Versuches, wie er unter a) stattfindet, zu umgehen, wurde der obige Versuch nach Zusatz von 6 ml Eisessig wiederholt. Das Rohr wurde 12 Stdn. auf 150° und 2 Stdn. auf 170° erhitzt. Darauf hatte sich der Rohrinhalt dunkelbraun gefärbt. Es wurde mit Soda neutralisiert und zweimal mit 100 ml Benzol extrahiert, danach mit HCl erneut angesäuert und abermals mit 70 ml Äther zweimal ausgezogen. Die Ätherextrakte hinterliessen nach dem Eindampfen nicht die erwartete Säure; aus den Benzolauszügen konnte nach Behandlung mit Aktivkohle eine kleine Menge des Ausgangsproduktes isoliert werden.

Parallelversuche mit XXXIV brachten die gleichen Ergebnisse.

Versuch 18: Darstellung von Benzalacetophenon [46]

10,6g (0,1 Mol) destilliertes Benzaldehyd und 12g (0,1 Mol) Acetophenon, ebenfalls frisch destilliert, wurden in einer Weithalsflasche mit 3 ml 20%iger Na-Methylatlösung versetzt. Die spontane Erwärmung des Gemisches wurde durch Einstellen in Eiswasser gemässigt. Nach 4-tägigem Stehen im Kühlschrank hatte sich die Reaktionsmasse verfestigt. Sie wurde zerkleinert und aus Methanol umkristallisiert.

Fp.: 57-8° Ausbeute: 16,9 g = 83,5%

Versuch 19: Umsetzung von Benzalacetophenon mit Malonitril

a) 1,04 g (5 Millimole) Benzalacetophenon und 0,33 g (5 Millimole) Methylencyanid wurden im Reagenzglas zusammengegeben und 12 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Das Gemisch war danach zu einer nahezu homogenen Masse von glasartigem Habitus zusammengesintert. Es wurde sodann mit Aceton in der Kälte digeriert, wobei der grösste Teil des Reaktionsproduktes in Lösung ging. Durch Verdünnen des Acetons mit Wasser und Kühlen liess sich eine farblose, kristalline Substanz isolieren, die aus Benzol-Petroläther rekristallisiert, einen Schmelzpunkt von 126° zeigte (XXXVII).
Ausbeute: 0,8 g

Der in kaltem Aceton unlösliche Extraktionsrückstand konnte aus heissem Aceton und aus Toluol/Ligroin rein erhalten werden und wies nach viermaligem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 251-4° auf.

Ausbeute: 200 mg XXXVIII.

b) 5,2g (0,025 Mole) Benzalacetophenon und 1,65 g (0,025 Mole) Malodinitril wurden in 35 ml Aceton gelöst und 3 Tropfen wässriger Ammoniak zugegeben. Auf dem Wasserbade wurde darauf zum Sieden erhitzt und 3 Min. am Rückfluss gekocht. Nachdem die Lösung eine Stunde, wieder bei Raumtemperatur, gestanden hatte, wurde sie nach Zusatz von 3 Tropfen Na-Methylat auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft. Dabei erfolgte lebhafte Kristallisation, worauf der nach 10 Min. entstandene Kristallbrei abge-

saugt wurde. Das Rohprodukt hatte einen Schmelzpunkt von 240°. Nach je zweimaligen Umkristallisieren aus Aceton sowie Toluol/Ligroin hatte das entstandene Produkt einen Schmelzpunkt von 251-4° (XXXVIII).

Ausbeute: 4,0 g = 62,5%

c) 4,2g (0,02 Mole) Benzalacetophenon und 1,3 g (0,02 Mole) Dicyanomethan wurden in 200 ml Ligroin 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, und dann bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach einem Tage hatten sich aus dieser Lösung insgesamt 4,2 g eines festen, farblosen Materials abgeschieden, das aus Alkohol oder Benzol-Petroläthergemisch umkristallisiert und dadurch rein erhalten werden konnte.

Fp.: 126° Ausbeute: 3,5 g = 68 % XXXVII

XXXVII $C_{18}H_{14}N_2O$ (274,31)

Ber.: C 78,8 H 5,15 N 10,2
Gef.: C 79,3 H 5,5 N 9,7 M 242

XXXVIII $C_{17}H_{13}NO$ (247,28)

Ber.: C 82,6 H 5,25 N 5,65
Gef.: C 82,0 H 4,7 N 5,8

Beide Produkte, sowohl XXXVII als auch XXXVIII, wurden in Proben zu 0,4 g in 5 ml Eisessig mit 0,5 ml 2%iger Bromlösung versetzt. Es erfolgte in beiden Fällen keine Entfärbung.

Versuch 20: Darstellung von Dibenzalaceton [47]

In einer 250-ml-Weithalsflasche wurden 42,4 g (0,4 Mole) frisch destillierter Benzaldehyd und 11,6 g (0,2 Mole) Aceton und 10 ml 10%ige wässrige Natronlauge vermischt und 5 Min. geschüttelt. Dabei trat eine Erwärmung des Gemisches ein, die durch Wasserkühlung in Grenzen gehalten wurde. Nach 1 Std. setzte Verfestigung des Reaktionsgutes ein, und nach weiteren zwei Std. wurde zweimal mit je 30 ml kaltem Methanol digeriert, um überschüssige Ausgangsprodukte zu entfernen. Darauf wurde scharf abgesaugt. Das farblose, feinkristalline Dibenzalaceton wurde

aus Propanol rein erhalten.

Fp.: 112-5° Ausbeute: 15g = 30%

Versuch 21: Umsetzung von Dibenzalaceton mit Malonitril

9,4 g (0,04 Mole) Dibenzalaceton und 5,3 g (0,08 Mole) Dicyanomethan wurden in einem Gemisch von 200 ml Methanol, 30 ml Benzol und 70 ml Chloroform aufgelöst und 3 Tropfen Piperidin zugesetzt. Die Lösung erwärmte sich anfangs schwach unter Gelbfärbung und schied nach einigen Stdn. reichlich farblose Kristalle ab. Am nächsten Tage wurde von der unterdessen rot gewordenen Mutterlauge abfiltriert und die Substanz in 100 ml Aceton aufgenommen. Beim Kühlen schied sich daraus unter Zusatz weniger Tropfen Wasser ein farbloses, kristallines Produkt ab, das noch viermal aus Aceton umkristallisiert wurde.

Fp.: 276-81° (XL)

Beim weiteren Wasserzusatz zur Mutterlauge der ersten Acetonlösung erfolgte zunächst keine weitere Fällung; erst beim Verdünnungsverhältnis 1:1 flockte noch etwa 1 g eines feinkristallinen Niederschlags aus (XLII), der nach zweimaliger Rekristallisation aus Propanol und Aceton einen Schmelzpunkt von 216-7° aufwies.

XL $C_{23}H_{18}N_4O$ (366,41)

Ber.:	C	75,4	H	4,95	N	15,3
Gef.:	C	75,5	H	4,8	N	16,0

XLII $C_{20}H_{16}N_2O$ (300,36)

Ber.:	C	80,0	H	5,4	N	9,3
Gef.:	C	79,7	H	5,7	N	8,95

Beide Substanzen wurden in Eisessig mit Bromlösung versetzt. Es zeigte sich nach mehreren Stunden keine Entfärbung.

Versuch 22: Einwirkung von Cyanwasserstoff auf C_5Cl_6

Die folgenden 6 Versuche wurden ausnahmslos unter einem gut ziehenden Abzuge durchgeführt.

Auf eine mit 100 g Kaliumcyanid beschickte 500-ml-Saugflasche wurde ein 250 ml-Tropftrichter aufgesetzt, der mit 4n Schwefelsäure angefüllt war. Vom Saugstutzen der Flasche führte ein PVC-Schlauch über ein Phosphorpentoxyd-Trockenrohr zu einer Glasröhre von 20 cm Länge. Gleichzeitig wurden in ein enges, dickwandiges Einschlussrohr vorsichtig 5 ml Hexachlorcyclopentadien eingefüllt, so dass die Substanz nicht an den oberen Teil der Rohr-Innenwandung kam. Das Einschlussrohr wurde sodann in ein Dewar-Gefäss mit Kohlensäure/Aceton von einer Temperatur von -70° eingehängt. Das Glasrohr wurde nun in das Bombenrohr bis 1 cm über die Oberfläche des eingefüllten Hexachlorcyclopentadiens eingeführt und das Dewargefäss so in seiner Höhe verändert, dass sich das Niveau des Kältebades nicht mehr als 2 cm über der Mündung des Einleitungsrohres befand. Diese Einstellung des Systems musste während des HCN-Einleitens ständig aufrechterhalten und gegebenenfalls nachreguliert werden, weil durch Ausfrieren von Blausäure das Einleitungsrohr verstopfte, sobald dieses zu tief eintauchte oder nur die Innenwand des Bombenrohres berührte.

Durch langsames Eintropfen von Schwefelsäure auf das KCN wurde ein mässiger Strom von Cyanwasserstoff entwickelt. Dessen evt. Kondensieren im Schlauch und im Trockenröhrchen wurde durch gelegentliches Anwärmen des Leitungssystems verhindert. Da sich die auskristallisierende Blausäure zum Teil an der Wandung des Einschlussrohres niederschlug, musste dieses mehrmals während des Versuches etwas aus dem Kältebad herausgezogen werden, damit nach dem Zurückfliessen des abtauenden HCN festgestellt werden konnte, welche Menge bereits aufgefangen worden war. Als das Volumenverhältnis des Cyanwasserstoffs zum vorgelegten C_5Cl_6 1:1 betrug, wurde die Gasentwicklung eingestellt und das Einschlussrohr zugeschmolzen. Es wurde noch eine Std. bei Raumtemperatur liegen gelassen, dann 20 Stdn. auf 100°, 2 Stdn. auf 150° und 1 Std. auf 170° erhitzt. Der Inhalt, der nach wie vor aus zwei Phasen bestand, war dabei zuletzt in stärkerem Maße braun geworden und wurde daher noch für 12 Stdn. bei nur 140° gehalten. Das Rohr wurde dann unter Kühlung in Eis/Kochsalz geöffnet und allmählich erwärmt. Es entwichen bei 30° Badtempera-

tur grössere Mengen Cyanwasserstoff. Nachdem bei dieser Temperatur durch Anlegen der Wasserstrahlpumpe die HCN-Reste entfernt worden waren, wurde der Rückstand, ein braunes Öl, mittels Aktivkohle gereinigt. Er erwies sich als nicht umgesetztes Hexachlorcyclopentadien.

Versuch 23: Einwirkung von Dicyan auf C_5Cl_6

a) In eine 500-ml-Saugflasche wurden 150g feinkristallines Kupfersulfat eingefüllt und ein Tropftrichter mit 200 ml gesättigter Kaliumcyanidlösung dicht schliessend aufgesetzt. Von dem Saugstutzen der Flasche führte eine PVC-Schlauchleitung über ein Phosphorpentoxyd-Trockenröhrchen zu einem 20 cm langem Glas-Einleitungsrohr.

In der Zwischenzeit wurde ein enges, dickwandiges, ca. 30 ml fassendes Einschlussrohr vorsichtig mit 5 ml C_5Cl_6 beschickt, so dass die ölige Flüssigkeit nicht mit der oberen Innenwand des Einschlussrohres in Berührung kam. Beim Eintauchen in ein Kohlensäure/Aceton-Kältebad von einer Temperatur von -70° wurde die Höhe des Bombenrohres und des Einleitungsrohres so eingestellt, dass der obere Rand des Hexachlorcyclopentadiens nur kurz unter dem Niveau des Kältebades lag und das Ende des Einleitungsrohres etwas darüber. Auch Dicyan (Fp.: $-27,9^{\circ}$) führt infolge Auskristallisierens im Einleitungsrohr zu dessen Verstopfung.

Durch Eintropfen von KCN-Lösung in die Saugflasche wurde die Dicyanentwicklung eingeleitet und so lange fortgesetzt, bis die aufgefangene Menge (Volumen) der des vorgelegten C_5Cl_6 gleich war. Das Einschlussrohr wurde dann unter Einhaltung der notwendigen Vorsichtsmassregeln zugeschmolzen und auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Erst dann löste sich das - unterdessen geschmolzene - Dicyan in seinem Reaktionspartner auf; unterhalb dieser Temperatur waren stets zwei nicht miteinander mischbare Phasen erkennbar.

Das Rohr wurde darauf im Heizschrank für 20 Stdn. auf 125° und 3 Stdn. auf 150° erhitzt, wonach der Inhalt leicht bräunlich aussah, sich jedoch beim Abkühlen auf -20° erneut in zwei Phasen trennte. Daraufhin wurde nochmals je 1 Std. auf 130, 150, 180 und schliesslich auf 200° erhitzt. Im Kältebad auf -70° gebracht, wurde das Rohr geöffnet und langsam erwärmt. Schon weit unter 0° begann ein lebhaftes Verdampfen von Dicyan. Der Rückstand, über A-Kohle gereinigt, wurde als Hexachlorcyclopentadien identifiziert.

b) Ein anderes Einschlussrohr wurde auf die gleiche Weise mit C_5Cl_6 und Dicyan im Verhältnis 1:1 gefüllt, etwa 20 mg ferrum reduktum zugegeben, abgeschmolzen und 10 Stdn. auf 110° erwärmt. Dabei setzte schon eine zunehmende Schwärzung des Inhalts, vom Eisen ausgehend, ein. Darauf wurde noch 2 Stdn. auf 130° erhitzt unter gleichzeitiger intensiver Bestrahlung mit einer UV-Tauchlampe. Nach dem Öffnen des Rohres lagen wiederum neben geringen Mengen von Zersetzungsprodukten nur die Ausgangsstoffe vor.

c) In einem weiteren Versuch wurde ein Raumteil C_5Cl_6 mit dem doppelten Volumen flüssigen Dicyans im Rohr 200 Stdn. auf 130° gehalten. Der Inhalt war danach braun gefärbt und bestand auch hier nur aus den Ausgangsprodukten.

Versuch 24: Einwirkung von HCN auf Cyclopentadien

a) 4 ml frisch destilliertes Cyclopentadien wurde in ein enges, starkwandiges Einschlussrohr vorsichtig eingefüllt, das Rohr in einem Kältebad auf -70° gebracht und mit Hilfe der in Versuch 22 beschriebenen HCN-Entwicklungsapparatur das gleiche Volumen Blausäure eingeleitet und ausgefroren. Das Rohr wurde zugeschmolzen und je 1 Std. auf 100° und 125° gebracht. Der Inhalt, bei Raumtemperatur eine weisse Emulsion, zeigte danach bereits einige Zersetzungserscheinungen. Die Temperatur wurde daher auf 80° herabgesetzt und das Rohr noch 12 Stdn. unter diesen Bedingungen belassen. Als es dann unter Kühlung geöffnet worden war, entwich bei gelindem Erwärmen Blausäure. Eine Probe des Rückstandes zeigte keinen Stickstoffgehalt.

b) Ein zweiter Versuch wurde unter Zusatz von 50 mg $CuCl-NH_4Cl$-Gemisch durchgeführt. Das Rohr wurde zwei Stdn. auf 80° gehalten und gleichzeitig der intensiven Bestrahlung einer starken UV-Lampe ausgesetzt. Auch in diesem Falle waren nur Ausgangsprodukte isoliert worden.

Versuch 25: Umsetzung von Cyclopentadien mit Dicyan

Ein kleines, dickwandiges Einschlussrohr von etwa 25 ml Fassungsvermögen wurde mit 4 ml frisch gewonnem Cyclopentadien gefüllt und in ein auf -70° gebrachtes Kohlensäure/Aceton-Bad eingebracht. Dann wurden, wie es in Versuch 23 beschrieben ist, etwa 4 ml (in festem Zustand) Dicyan eingeleitet und das Rohr abgeschmolzen. Das Dicyan war bei -70° im Cyclopentadien praktisch unlöslich, und erst bei Temperaturen oberhalb -50° löste es sich langsam auf. Der bei 0° homogene Rohrinhalt wurde dann weiter auf Zimmertemperatur und danach 1 Std. auf 90° erwärmt, wobei stärkere Bräunung und Abscheiden eines schwarzen Wandbelages zu beobachten war. Die Temperatur wurde daher auf 60° herabgesetzt und für 16 Stdn. so gelassen. Zum Öffnen wurde das Rohr darauf wieder auf -70° gekühlt. Dabei verfestigte sich der Inhalt zum Teil wieder. Das offene Rohr wurde dann langsam erwärmt, wobei weit unter 0° noch eine nicht unbeträchtliche Menge von überschüssigem Dicyan verdampfte. Oberhalb 0° konnte keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden. Nach kurzem Evakuieren zur möglichst restlosen Entfernung gelösten Dicyans wurde eine kleine Probe des entstandenen braunen Öles auf einem Uhrgläschen eingedunstet und eine qualitative Prüfung auf Stickstoff vorgenommen. Da diese stark positiv ausfiel, wurde das gesamte Reaktionsprodukt zwecks Reinigung in 3 ml Aceton aufgenommen und über eine schmale, 15 cm lange Säule von neutralem Aluminiumoxyd laufen gelassen. Die dunklen Verunreinigungen wurden relativ fest adsorbiert und liefen als graubraune Front nur langsam hinter der hellgelben Hauptzone her. Als Laufmittel wurde ebenfalls Aceton verwandt, und insgesamt 5 Fraktionen aufgefangen. Fraktion 1 und 5 mussten verworfen werden; die übrigen drei stimmten im Brechungsindex überein und wurden vereinigt, das Lösungsmittel i.V. entfernt und das zurückbleibende, gelbbraune Öl auf dem Wasserbad im Ölvakuum vorsichtig erwärmt.

Es gelang, trotz starker Zersetzungserscheinungen im Destillationskolben, einen kleinen Anteil farblosen Öles in die Vorlage überzutreiben. Infolge der Zersetzlichkeit der Substanz - sie wird bei Raumtemperatur in wenigen Stunden braun - mussten bei seiner Darstellung, namentlich nach dem Öffnen des Einschlussrohres, alle Operationen unmittelbar hintereinander zügig durchgeführt werden.

Ausbeute: 1,4 g n_D^{20}: 1,4920 Kp_4: 61-2°

$C_7H_6N_2$ (118,14)

Ber.: N 23,7
Gef.: N 22,4

Versuch 26: Einwirkung von Blausäure auf Dicyclopentadien

a) 4 ml Dicyclopentadien wurden in ein kleines, starkwandiges Einschlussrohr gefüllt und unter Verwendung der in Versuch 22 beschriebenen Apparatur dieselbe Menge (fester) Cyanwasserstoff eingeleitet. Nach dem Zuschmelzen des Rohres wurde dieses für 10 Stdn. auf 90° erwärmt. Es resultierte ein bräunliches, aus zwei Phasen bestehendes, mit dunklen Partikelchen durchsetztes Öl, dessen obere Schicht sich nach dem Öffnen des Rohres als unveränderte Blausäure erwies. Der Rest zeigte den typischen Geruch des Dicyclopentadiens und enthielt keinen Stickstoff.

b) In einem zweiten Versuch wurde das mit den gleichen Ausgangsstoffen beschickte Bombenrohr 12 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Inhalt, eine schwarze, halbfeste Masse, bestand aus einem mit Kohle vermischten, stickstofffreien Öle, das sich als Dicyclopentadien erwies. Beim Öffnen des Rohres trat Ammoniak-Geruch auf.

Versuch 27: Einwirkung von Dicyan auf Dicyclopentadien

4 ml Dicyclopentadien wurden in ein kleines, kräftiges Einschlussrohr gefüllt und dieses auf die im Versuch 23 beschriebene Art mit dem gleichen Volumen festen Dicyans beschickt. Die Reaktionspartner sind in diesem Falle gut miteinander mischbar. Das Rohr wurde 1 Std. auf 100° und, weil dabei stärkere Bräunung des Inhalts auftrat, noch 16 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach

dem Öffnen entwich zwischen -30 und 0° etwa die Hälfte des Rohrinhalts als Dicyan und liess ein braunes Öl mit schwarzem Bodensatz zurück. Eine qualitative Probe zeigte schwachen Stickstoffgehalt an. Es gelang jedoch nicht, auch nach Wiederholung des Versuches, einen definierten N-haltigen Stoff zu isolieren.

Versuch 28: Darstellung von Fumarsäuredinitril

Fumarsäurediäthylester [55]: In einem 500-ml-Rundkolben wurden 150g trockene Fumarsäure mit 250 ml abs. Äthanol versetzt und nach Zusatz von 2 ml konz. Schwefelsäure 8 Stdn. am Rückfluss gekocht. Danach hatte sich die gesamte Säure gelöst. Darauf wurde der grösste Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand zweimal mit 50 ml gesättigter Sodalösung und zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum destilliert.

Kp_{14}: 101° Ausbeute: 121 g = 63,5 %

Fumarsäurediamid [56]: 121 g Fumarsäurediäthylester, 141 ml konz. Ammoniak (d=0,9) und 15g Ammonchlorid wurden in einem 500-ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem Rührer und Tropftrichter eingefüllt und bei 25-30° gerührt. Nach 2 Stdn. war die Mischung durch ausfallendes Amid derartig dick geworden, dass noch 50 ml konz. Ammoniak zugegeben werden mussten. Es wurde danach noch 5 Stdn. gerührt, dann abgesaugt, das Diamid mit 250 ml kaltem Wasser aufgeschlämmt und erneut scharf abgesaugt. Nach dem Trocknen an der Luft betrug die Ausbeute 70g = 88%.

Fumarnitril [56]: 70 g feingepulvertes, staubtrockenes Fumarsäurediamid und 204 g Phosphorpentoxyd wurden in einem 1000 ml-Rundkolben gut gemischt und der Kolben über ein kurzes Kniestück unmittelbar mit einem in Eis gekühlten 500-ml-Zweihalskolben verbunden. Über den zweiten Tubus dieser Vorlage wurde in der Apparatur ein Vakuum von 30-35 mm Hg eingestellt und der Reaktionskolben dann mit freier Flamme möglichst gleichmässig erhitzt. Unter Aufschäumen und Schwärzung des Inhalts begann das Nitril in die Vorlage überzusublimieren. Nach 30 Min. ging nichts mehr über. Das Erhitzen wurde eingestellt und die

Vorlage samt Kniestück abgenommen. Das übergetriebene, weisse Kristallisat wurde dann in 50 ml heissem Benzol aufgenommen. Beim Abkühlen schieden sich daraus prächtige weisse Nadeln aus. Durch Eingiessen der Mutterlauge in 170 ml Petroläther konnte noch eine weitere Fraktion gewonnen werden.

Fp.: 96° Ausbeute: 35 g = 72 %

Versuch 29: Darstellung von trans-Dicyanohexachlornorbornen (XLIV)

7,8 g Fumarsäuredinitril (0,1 Mol) und 27 g (0,1 Mol) Hexachlorcyclopentadien wurden in ein kleines Einschlussrohr eingeschmolzen und für 20 Stdn. auf 110° erwärmt. Da der Inhalt danach nahezu unverändertes Aussehen hatte, wurde die Temperatur auf 160° erhöht und das Rohr 5 Stdn. erhitzt. Schliesslich wurde noch 50 Stdn. auf 80° erwärmt. Der schwarze, ölige Inhalt erstarrte beim Abkühlen langsam zu einem Kristallbrei. Es wurde scharf abgesaugt, und das Kristallisat aus Benzol umkristallisiert. Es hatte einen Schmelzpunkt von 96° und erwies sich als Fumarnitril. Aus dem Filtrat des Rohrinhaltes schied sich nach einigen Min. erneut ein kristallines Produkt ab. Es wurde wiederum filtriert und aus dem Filtrat noch zwei weitere Kristallfraktionen gewonnen. Diese nachgefallenen drei Fraktionen waren kein Fumarnitril, sondern XLIV. Sie konnten durch mehrmaliges Kochen mit A-Kohle und Rekristallisieren aus Aceton farblos erhalten werden.

Fp.: 185-90° Ausbeute: 2,1 g

XLIV $C_9H_2Cl_6N_2$ (350,86)

Ber.: Cl 60,7 N 8,0
Gef.: Cl 60,8 N 8,2

Versuch 30: Darstellung von trans-Dicyanbicyclo-[2,2,1]-hepten (XLV)

Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 7,8 g (0,1 Mol) Fumarnitril wurden unter Rühren 9 ml frisch gewonnes Cyclopentadien eingetropft. Die Temperatur wurde unter 35° gehalten und die Lösung nach Beendigung der Reaktion am Vakuum auf die Hälfte

ihres Volumens eingedampft. Bei der Abkühlung auf 0° setzte Kristallisation ein. Nach dem Abfiltrieren konnte durch weiteres Eindampfen des Filtrates noch eine kleine Menge des Produktes gewonnen werden.

Fp.: 97° Ausbeute: 13 g = 70 %

Versuch 31: Darstellung von 1.2.3.4-Tetrachlor-6.7.-dicyan-1.4-dichlormethano-5.8-methano-Δ^2-oktalin (XLVI) und 1.2.3.4.5.6.7.8-Oktachlor-1.4.5.8.-bis-(dichlormethano)-$\Delta^{2,6}$-oktahydrofluoren (XLVII)

7,2 g (0,05 Mole) XLV und 13,3 g (0,05 Mole) Hexachlorcyclopentadien wurden in ein Bombenrohr eingeschmolzen und für 22 Stdn. auf 150° erhitzt. Danach hatte sich das Gemisch nahezu vollständig kristallin verfestigt. Nach dem Öffnen des Rohres wurden durch Digerieren mit wenig kaltem Methanol Reste der Ausgangsstoffe entfernt und das hellgraue Kristallisat mit Aceton oder Alkohol erwärmt, worin sich die Hauptmenge löste und beim Abkühlen nach Zugabe einiger Tropfen Wasser in reiner Form auskristallisierte.

Fp.: 251° Ausbeute: 14,5 g = 70 %

XLVI $C_{14}H_8Cl_6N_2$ (416,96)

Ber.: N 6,72

Gef.: N 7,1

Der in Aceton unlösliche, stickstofffreie Rückstand löste sich in siedendem Xylol und wurde daraus zweimal umkristallisiert.

Fp.: 324-5° (Z.) Ausbeute: 1,4 g

Der Schmelzpunkt wurde mittels eines Kofler-Heiztischmikroskops ermittelt. Der früher angegebene Wert [2] von 298-304° ist im Kupferblock bestimmt worden.

XLVII $C_{15}H_6Cl_{12}$ (611,68)

Ber.: Cl 69,7

Gef.: Cl 69,7

Versuch 32: Darstellung von trans-2.3-Dicarbmethoxybicyclo-(2,2,1)-hepten-5 (XLVIII)

14,4 g (0,1 Mol) Fumarsäuredimethylester und 6,6 g = 8,2 ml (0,1 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien wurden in 50 ml Benzol aufgelöst. Da sich die Lösung sofort erwärmte, wurde mit Wasser gekühlt. Nach zweistündigem Stehen wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Es wurde ein farbloses Öl gewonnen.

Kp_{12}: 137-8° n_D^{23}: 1,4779 Ausbeute: 16,5 g = 79%

Versuch 33: Darstellung von 1.2.3.4-Tetrachlor-6.7-trans-dicarbmethoxy-1.4-dichlormethano-Δ^2-oktalin (XLIX

10,5 g (0,05 Mole) XLVIII und 13,5 g (0,05 Mole) Hexachlorcyclopentadien wurden in ein kleines Einschlussrohr eingeschmolzen und zuerst 15 Stdn. auf 130° erhitzt. Da der Inhalt des Rohres danach fast unverändert aussah, wurde abermals erhitzt, und zwar noch 50 Stdn. auf 175°. Der Inhalt war in der Hitze ein bräunliches, viskoses Öl geworden; beim Abkühlen erstarrte es vollständig zu einer festen, kristallinen Masse. Nach dem Öffnen des Rohres wurde der Inhalt zerkleinert, zweimal mit 10 ml kalten Methanols gewaschen und schliesslich zweimal aus heissem Methanol und einmal aus Aceton rekristallisiert. Farblose Kristalle von XLIX.

Fp.: 124-6° Ausbeute: 19,4 g = 81 %

Beim Schmelzen eines Gemisches von XLIX und dem auf anderem Wege (s. allgem. Teil) gewonnem Produkt zeigte sich keine Depression.

Versuch 34: Darstellung von Maleinsäuredinitril [18]

Die in diesem Versuche beschriebenen Umsetzungen wurden unter weitgehendem Ausschluss von Licht durchgeführt.

Maleinsäuredimethylester: 50 g Maleinsäureanhydrid wurden in 1,2 l Methanol unter Zugabe von 15 ml konz. Schwefelsäure gelöst und 70 Stdn. im Dunkeln stehen gelassen. Darauf wurde das überschüssige Methanol weitgehend abdestilliert und der Rest in eine Mischung von Soda und Eis geschüttet. Nach dreimaligem

Extrahieren mit je 300 ml Benzol, das danach getrocknet und auf dem Wasserbade abdestilliert wurde, liess sich durch Destillation des Rückstandes im Vakuum der Maleinester als farblose Flüssigkeit rein darstellen.

Kp_{10}: 97-9° Ausbeute: 47 g = 64 %

Maleinsäurediamid: 47 g Maleinsäuredimethylester wurden in 200 ml konz. Ammoniak unter gelegentlichem Kühlen 2 Stdn. gerührt. Es fiel nach und nach ein weisses Produkt aus, das abfiltriert und an der Luft getrocknet wurde. Aus der Mutterlauge konnten durch Eindampfen und Stehen im Kühlschrank noch zwei weitere Fraktionen gewonnen werden.

Ausbeute: 10 g

Maleindinitril: 10 g absolut trockenes Diamid wurden mit 50 g Phosphorpentoxyd und 25 g feinem, geglühtem Sand in einer Pulverflasche durch Schütteln gründlich durchmischt und in drei grosse Reagenzgläser eingefüllt, diese miteinander verbunden und direkt an eine in Eis stehende Vakuumvorlage angeschlossen. An der Ölpumpe wurde sodann ein Druck von 4 mm eingestellt und die Reagenzglasbatterie mit zwei Brennern 30 Min. kräftig erhitzt. In der Vorlage befanden sich danach einige Gramm Substanz, die, abgesehen von einigen Kristallen höherschmelzenden Fumarnitrils, bei 30° schmolzen. Durch Dekantieren bei 35° wurde von den Fumarnitrilpartikelchen abgetrennt.

Fp.: 30-1° Ausbeute: 2,5 g

Versuch 35: Einwirkung von Hexachlorcyclopentadien auf Maleinnitril

2,5 g Maleinsäuredinitril und 8 g C_5Cl_6 wurden in einem kleinen Rundkölbchen mit aufgesetztem Steigrohr 4 Stdn. auf dem Ölbade bei einer Temperatur von 150° gehalten. Sublimation des Nitrils war nicht zu beobachten. Die Ausgangsstoffe, die zuerst nicht miteinander mischbar waren, bildeten schliesslich eine homogene Phase. Beim Abkühlen schieden sich einige Kristallbüschel ab. Es wurde bei 35° abgesaugt, um nicht umgesetztes Maleinnitril flüssig zu halten. Das Filtrat wurde mit 20 ml Dekalin verdünnt

und nochmals 4 Stdn. auf 150-5° erhitzt. Es liess sich so durch Abdestillieren des Lösungsmittels noch eine zweite Fraktion gewinnen und durch Rekristallisation aus Alkohol/Wasser rein erhalten.

Fp.: 186-91° Ausbeute: 1 g

Unbedeutende Schmelzpunktsdepression im Gemisch mit XLIV; daher identisch.

Versuch 36: Darstellung von Dicyanoacetylen

Dibrombernsteinsäure [57]: In einem 2 l-Dreihalskolben mit grossem und kräftigem Rührer, Tropftrichter und einem gut wirksamen Dimroth-Kühler wurden 200 g Fumarsäure mit 400 ml Wasser mittels Rühren gut durchfeuchtet. Die Masse wurde unter starkem Rühren zum Sieden gebracht und 276 g Brom in dünnem Strahl zulaufen gelassen. Dabei erhitzte sich die Mischung so stark, dass der Kühler bis über die Hälfte seiner Höhe ausgenützt wurde. Nach 35 Min. war alles Brom zugegeben und in der Lösung ein leichter Überschuss davon. Die Fumarsäure hatte sich schon anfangs vollstandig aufgelöst und bald darauf hatte dann das Auskristallisieren feiner Nädelchen von Dibrombernsteinsäure begonnen. Am Ende der Reaktion war eine grosse Menge davon vorhanden. Es wurde gekühlt, abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen.

Ausbeute: 380 g = 80%

Acetylendicarbonsäuredikaliumsalz[58]: 122 g (2,2 Mole) KOH wurden in einem 2 l-Kolben mit Rückflusskühler in 700 ml 95%igem Methanol gelöst. Dazu wurden 100 g (0,36 Mole) Dibrombernsteinsäure gegeben und die Mischung 75 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Salz abgesaugt und mit 200 ml Methanol gewaschen.

Ausbeute: 130 g

Acetylendicarbonsäuremonokaliumsalz [58]: Die gewonnenen 130 g Dikaliumsalz wurden in 270 ml Wasser gelöst mit einem Gemisch von 8 ml konz. Schwefelsäure und 30 ml Wasser versetzt. Dabei

fiel das Monokaliumsalz der Acetylendicarbonsäure als weisser Niederschlag aus. Er wurde noch 3 Stdn. stehen gelassen und dann abgesaugt.

Ausbeute: 85 g

Acetylendicarbonsäuredimethylester [59]: Zu 340 g (434 ml) Methanol in 2 l-Rundkolben wurde in kleinen Portionen unter Kühlung 170 g (94 ml) konz. Schwefelsäure gegeben. Der gekühlten Lösung wurden 85 g saures Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure zugesetzt und der Kolben mit aufgesetztem Calciumchloridrohr unter gelegentlichem Umschwenken 6 Tage stenen gelassen. Dann wurde von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen abdekantiert und diese mit 425 ml kalten Wassers gewaschen. Die Lösungen wurden vereinigt und fünfmal mit 300 ml Äther extrahiert. Die Weiterverarbeitung dieser Auszüge erfolgte durch Waschen mit 180 ml Wasser, 125 ml Bicarbonatlösung und nochmals mit 180 ml Wasser, Trocknen über Calciumchlorid und Abziehen des Äthers. Die anschliessende Vakuumdestillation erbrachte ein farbloses Öl.

Kp_{12}: 87-91° Ausbeute: 71 g = 90 %

Acetylendicarbonsäurediamid [60]: In einem 500 ml - Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter wurden zu 300 ml konz. Ammoniaks bei -12° 71 g Acetylendicarbonsäuredimethylester innerhalb 1 Std. zugesetzt. In den nächsten 30 min. wurde der Kolben langsam auf +5° erwärmt, noch eine Std. gerührt und dann abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und an der Luft sowie kurz über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Ausbeute: 47 g = 84 %

Acetylendicarbonsäuredinitril [60]: In eine Spezialapparatur, bestehend aus drei in ihrer Mündung sich vereinigenden grossen Reagenzgläsern, wurde eine vorher gut homogenisierte Mischung von 6g trockenem Acetylendicarbonsäurediamid, 50 g Phosphorpentoxyd und 100 g geglühtem Sand gegeben und das Reaktionsgefäss über ein Kniestück direkt mit einer in Kohlensäure/Aceton gekühlten Vakuumvorlage verbunden. Darauf wurde die Apparatur mehrmals mit trockener Kohlensäure durchgespült und auf ein Va-

kuum von 2 mm Hg gebracht. Durch rasches Einstellen des Reaktionsgefässes in ein vorher auf 220° enhitztes Ölbad wurde die Reaktion eingeleitet, die nach 15 Min. beendet war. In der Vorlage hatte sich eine kleine Menge weisses, schuppiges Dinitril kondensiert, schwach nach Cyanwasserstoff riechend.

Ausbeute: 1,5 g

Versuch 37: Addition von Dicyanoacetylen an Cyclopentadien [18]

1,5 g Acetylendicarbonsäuredinitril wurden allmählich unter starker Kühlung in Eis/Kochsalz zu 4 ml frisch destilliertem Cyclopentadien gegeben. Es wurde darauf geachtet, dass die Temperatur +20° dabei nicht überstieg. Nachdem alles zugesetzt war, wurde auf ein Uhrglas gegossen, wobei die Masse kristallin erstarrte. Aus wenig wässrigem Alkohol umkristallisiert, konnte das 2.3-Dicyanobicyclo-[2.2.1]-heptadien-2.5 (L) rein erhalten werden.

Fp.: 44-5° Ausbeute: 2 g = 72 % L

Versuch 38: Darstellung von 1.2.3.4-Tetrachlor-5.7-dicyano-1.4-dichlormethano-5.8-methano-$\Delta^{2,6}$-hexahydronaphthalin (LI)

1,4 g Dicyanobicycloheptadien (L) wurden mit überschüssigem Hexachlorcyclopentadien (10 g) in ein Bombenrohr eingeschmolzen und für 5 Stdn. bei 160° gehalten. Der Inhalt war danach fest geworden und erwies sich nach dem Öffnen des Rohres als alkoholunlöslich. Aus Aceton umkristallisiert, liess sich das Addukt rein erhalten.

Fp.: 287° (Zers.)

LI $C_{14}H_6Cl_6N_2$ (414,95)

Ber.: N 6,75

Gef.: N 6,8

Versuch 39: Darstellung von Allylcyanid [61]

110 g Allylbromid und 85 g Kupfer(I)cyanid wurden im 500 ml - Dreihalskolben mit Rührer und wirksamem Rückflusskühler auf dem Wasserbade 45 Min. unter Rühren erwärmt. Es setzte darauf eine heftige Reaktion ein, wobei mit Eiswasser gekühlt werden

musste. Dann wurde weiter erwarmt, solange sich im Kühler noch Allylbromid kondensierte. Darauf konnte durch Destillation unter ständigem Rühren, zum Schluss unter Anlegen eines mässigen Vakuums, das Allylcyanid als farblose Flüssigkeit gewonnen werden.

Kp : 116-20° Ausbeute: 49 g.= 80%

Versuch 40: Addition von Allylcyanid an Hexachlorcyclopentadien

54,6 g (0,2 mole) C_5Cl_6 und 13,4 g (0,2 mole) Allylcyanid wurden in einem 250 ml - Rundkolben mit Rückflusskühler für 17 Stdn. im Ölbad auf 130° erhitzt. Das Gemisch wurde dann im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf von 8 g nicht umgesetzten C_5Cl_6 wurde die Hauptmenge - unter leichtem Anheizen von Kühler und Vorstoss - als farblose Flüssigkeit übergetrieben.

Kp_4 : 161-3° Fp.: 91-5° Ausbeute: 48 g = 71 % LII

LII $C_9H_5Cl_6N$ (339,88)

Ber.: N 4,13

Gef.: N 4,3

Tabelle V

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen

Verb.-Nr.	Brutto-formel	Phenolein-waage in g	Subst.-Ein-waage in mg	Δt°	Molgewicht Gef.	Ber.
I	$C_6H_6N_2$	6,2905	100,7	1,24	94	106,13
V	$C_{12}H_{12}N_4$	6,3326	134,2	0,82	188	212,26
XI	$C_8H_8N_2O$	6,1387	66,0	0,56	139	148,16
XIII	$C_{10}H_{10}N_4$	6,4410	98,4	0,60	186	210,23
XV	$C_{10}H_6N_2$	6,6028	85,1	0,67	139	154,17
XX	$C_{10}H_{10}N_2$	5,9430	111,6	0,67	204	230,26
XXIII	$C_{11}H_8N_2$	6,3047	142,5	1,06	156	168,19
XXV	$C_{22}H_{16}N_4$	6,3200	164,5	0,66	286	336,38
XXX	$C_{12}H_8N_2$	6,5109	151,0	1,01	167	180,20
XXXIV	$C_{13}H_{10}N_2$	6,7874	132,5	0,76	174	194,2
XXXV	$C_{15}H_{12}N_2$	5,5342	126,6	0,85	196	220,26
XXXVII	$C_{18}H_{14}N_2O$	6,5595	92,0	0,42	242	274,31
XXXVIII	$C_{17}H_{13}NO$	4,5971	29,9	0,19	250	247,28

LITERATURVERZEICHNIS

1) R. Riemschneider, Zur Kenntnis der Kontakt-Insektizide II, Verlag Dr. Werner Saenger, Berlin C 2, 1950

R. Riemschneider, Z. angew. Entomol. 48, 423-32 (1961)

R. Riemschneider, Zur Weiterentwicklung der Insektizide auf Chlorkohlenwasserstoffbasis, Verlag Euclides, Madrid, 1951/52

2) R. Riemschneider, Mh. Chem. 83, 810 (1952)

R. Riemschneider, B.E. Grabitz, Mh. Chem. 91, 22 (1960)

3) R. Schenck, H. Finken, Liebigs Ann. Chem. 462, 158 u. 267 (1928)

4) R. Heuck, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 2251 (1895)

5) O. Diels, H. Gärtner, R. Kaak, Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 3439 (1922)

6) D.T. Movry, J. Amer. chem. Soc. 65, 991 (1943)

7) B.B. Corson, R.W. Stoughton, J. Amer. chem. Soc. 50, 2825 (1928)

8) A.C. Cope, K.E. Hoyle, J. Amer. chem. Soc. 63, 733 (1941)

9) E.P. Kohler, A. Graustein, D.R. Merril, J. Amer. chem. Soc. 44, 2536 (1922)

E.P. Kohler, B.L. Souther, J. Amer. chem. Soc. 44, 2903 (1922)

10) R. Hull, J. chem. Soc. (London) 1951, 1136

11) H.D. Edwards, F.P. Doyle, J.S. Palling, Chem. Abstr. 53, P 943 (1959)

12) L. Horner, K. Klüpfel, Liebigs Ann. Chem. 591, 69, (1955)

13) Bayer A.G., Brit. Pat. 812240, C.A. 53, 15648 (1959)

14) F. Hinrichsen, K. Lohse, Liebigs Ann. Chem. 336, 329 (1908)

15) D.T. Movry, J. Amer. chem. Soc. 69, 573 (1947)

16) T.L. Cairns, R.A. Carboni, D.D. Coffman, V.A. Engelhardt, R.E. Heckert, E.L. Little, E.G. McGeer, B.C. McKusick, W.J. Middleton, C.W. Theobald, H.E. Winsberg, J. Amer. chem. Soc. 80, 2775 (1958)

17) T. Shono, R. Oda, J. chem. Soc. Japan, Ind. chem. Sekt. 58, 276 (1955)

18) A.T. Blomqvist, E.C. Winslow, J. org. Chemistry 10, 149 (1945)

19) K. Ziegler, G. Schenck, E.W. Krockow, A. Siebert, A. Wenz, H. Weber, Liebigs Ann. Chem. 551, 1 (1942)

20) U. Basu, J. Indian chem. Soc. 7, 815-24 (1930)

21) H.D. Bruson, J. Amer. chem. Soc. 64, 2757 (1942)

22) E.A. Ardis, S.J. Averill, H. Gilbert, F.F. Miller, R.F. Schmidt, F.D. Stewart, H.L. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 72, 1305 u. 3127 (1950)

23) E.A. Ardis, H.L. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 76, 1159 (1954)

24) W.J. Middleton, R.E. Heckert, E.L. Little, C.G. Krespan, J. Amer. chem. Soc. 80, 2783 (1958)

25) R. Riemschneider, D. Kirstein, Mh. Chem. 91, 1024 (1960)

26) R. Riemschneider, H.-J. Kötzsch, Mh. Chem. 91, 41 (1960)

27) R. Riemschneider, E. Horner, F. Herzel, Mh. Chem. 92, 777 (1961)

28) R. Riemschneider, F. Herzel, H.-J. Kötzsch, Mh. Chem. 92, 1070 (1961)

29) E.A. Prill, J. Amer. chem. Soc. 69, 62 (1947)

30) S.B. Soloway, US.Pat. 2 758 918, C.A. 50, 17307 (1956)

31) G. Heller, P. Wunderlich, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 1617 (1914)

32) E.P. Kohler, B.B. Corson, J. Amer. chem. Soc. 45, 1975 (1923)

33) K.W. Rosenmund, T. Boehm, Liebigs Ann. Chem. 437, 125 (1924)

34) I. Guareschi, Chem. Zentralbl. 1899/I, 289

35) J.Ch. Bardhan, J. chem. Soc. (London), 1929, 2223

36) M. Coenen, DP. 922 531, C.A. 52, 2059 (1958)

37) R.A. Carboni, D.D. Coffman, E.G. Howard, J. Amer. chem. Soc. 80, 2838 (1958)

38) L. Diehl, A. Einhorn, Ber.dtsch.chem.Ges. 18, 2321 (1885)

39) E.M. Gal, F.H. Fung, D.M. Greenberg, Cancer Res. 12, 565 (1952)

40) T. Valyi-Nagy, B. Kelentei, I. Szilagyi, Acta Physiolog.Acad.Sci.Hung. 8, 77 (1955)

41) G. Reale, L. D'Argento, Riv.patol.nervosa e mentale 71, 171 (1950)

42) L.E. Loveless, J. Bacteriol. 68, 637 (1954)

43) Eastman Kodak, US.Pat. 2 933 429, Chem.Zentralbl. 1963, 3825

44) W. Walter, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 1320 (1902)

45) C.L. Dickinson, D.W. Wiley, B.C. McKusick, J. Amer. chem. Soc. 82, 6132 (1960)

46) L. Claisen, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 657 (1887)

47) L. Claisen, A. Claparede, Ber.dtsch.chem.Ges. 14, 350 u. 2470 (1881)

48) G.J. Östling, Chem. Zentralbl. 1921/I, 613

49) J.B. Dickey, US.Pat. 2 466 395, C.A. 43, 4897 (1949)

50) H. Hartelius, Amer. J. Psychiatr. 107, 95 (1950)

51) F. Hauschild, Pharmakologie und Grdl. d. Toxikologie, Leipzig 1960, S. 486 u. 488

52) J.K.H. Inglis, Org. Syntheses, Coll.Vol. I, 247

53) B.B. Corson, R.W. Scott, C.E. Vose, Org. Syntheses, Coll.Vol. I, 173

54) A.R. Surrey, Org. Syntheses, Coll.Vol. III, 535

55) A. Laubenheimer, Liebigs Ann. Chem. 164, 294 (1872)

56) D.T. Mowry, J.M. Butler, Org. Syntheses, 30, 46 (1950)

57) H.S. Rhinesmith, Org. Syntheses,Coll.Vol. II, 177

58) T.W. Abbot, R.T. Arnold, R.B. Thompson, Org. Syntheses,Coll.Vol. II, 10

59) E.H. Huntress, T.E. Leslie, J. Bernstein, Org. Syntheses 32, 55 (1952)

60) C. Moureu,
S. Bougrand, Ann. Chimie (9) 14 , 13 (1920)

61) J.V. Supniewski,
P.L. Salzburg, Org. Syntheses, Coll.-Vol. I, 37

L e b e n s l a u f

Am 31. Dezember 1930 wurde ich in Eisleben geboren. Von 1937 bis 1941 besuchte ich die Grundschule und anschliessend die Oberschule in Eisleben, wo ich 1950 die Reifeprüfung ablegte. Darauf studierte ich 4 Semester Chemie an der Universität Halle. Nach dreijähriger Unterbrechung setzte ich an der Freien Universität Berlin mein Chemiestudium fort, wo ich im Sommer 1960 die Diplomprüfung ablegte. Im Anschluss daran begann ich am Institut für Biochemie mit der vorliegenden Doktorarbeit.

Meine akademischen Lehrer waren

in Halle:

Prof.Dr. H.Funck, Prof. Dr. W.Langenbeck, Prof. Dr. W.Messerschmidt, Prof. Dr. O.Mumm, Prof. Dr. F.Sauerwald.

in Berlin:

Prof. Dr. K.F.Jahr, Prof. Dr. W.Lautsch, Prof. Dr. K.Plieth, Prof. Dr. M.Richter, Prof. Dr. R.Riemschneider, Prof.Dr.B.Schmidt, Prof. Dr. I.N.Stranski, Prof. Dr. H.J.Vetter.